

51

Int. Cl. 2:

C 08 F 283/00

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Behördeneigentum

11

Offenlegungsschrift 27 28 284

21

Aktenzeichen:

P 27 28 284.4-44

22

Anmeldetag:

23. 6. 77

43

Offenlegungstag:

29. 12. 77

31

Unionspriorität:

32 33 31

24. 6. 76 USA 699397

17. 5. 77 USA 797666

54

Bezeichnung:

Polymer/Polyol-Präparate

71

Anmelder:

Union Carbide Corp., New York, N.Y. (V.St.A.)

74

Vertreter:

Wirth, P., Dipl.-Ing.; Dannenberg, G.E.M., Dipl.-Ing.;
Schmied-Kowarzik, V., Dr.; Weinhold, P., Dr.; Gudel, D., Dr.;
Pat.-Anwälte, 6000 Frankfurt u. 8000 München

72

Erfinder:

Shah, Naresh Ramanlal, Nitro, W.Va. (V.St.A.)

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DT 27 28 284 A 1

DT 27 28 284 A 1

P a t e n t a n s p r ü c h e

(1.)- Polymer/Polyol-Präparat, das durch Umsetzung mit einem Polyisocyanat in ein Polyurethanprodukt umwandelbar ist, wobei das Polymer/Polyol bei der Temperatur zur Umwandlung des Präparates in das Polyurethanprodukt normalerweise flüssig ist und das Polymer des Polymer/Polyols in situ im Polyol aus einem oder mehreren polymerisierbaren, äthylenisch ungesättigten, von chemisch gebundenem Halogen praktisch freien Monomeren gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß es eine stabile Dispersion kleiner Teilchen des Polymeren in einem Polyol von relativ niedrigem, zahlenmäßigem durchschnittlichem Molekulargewicht darstellt, indem man das Monomere bzw. die Monomerenmischung in situ in Abwesenheit von jeglichem Alkylmercaptan in einer Polyolmischung polymerisiert, die aus etwa 55-95 Gew.-% eines Polyols mit einem zahlenmäßigen durchschnittlichen Molekulargewicht nicht über etwa 4000 und etwa 45-5 Gew.-% eines Polyols mit einem zahlenmäßigen durchschnittlichen Molekulargewicht nicht unter etwa 5000 polymerisiert.

2.- Präparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolmischung etwa 70-90 Gew.-% Polyol mit einem zahlenmäßigen durchschnittlichen Molekulargewicht nicht über etwa 4000 und etwa 10-30 Gew.-% Polyol mit einem zahlenmäßigen durchschnittlichen Molekulargewicht nicht unter etwa 5000 umfaßt.

3.- Präparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolmischung etwa 70-95 Gew.-% Polyol mit einem zahlenmäßigen durchschnittlichen Molekulargewicht nicht über etwa 4000 und etwa 5-30 Gew.-% Polyol mit einem zahlenmäßigen durchschnittlichen Molekulargewicht nicht unter etwa 5000 umfaßt.

- 4.- Präparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolmischung etwa 80-90 Gew.-% Polyol mit einem zahlenmäßigen durchschnittlichen Molekulargewicht nicht über etwa 4000 und etwa 10-20 Gew.-% Polyol mit einem zahlenmäßigen durchschnittlichen Molekulargewicht nicht unter etwa 5000 umfaßt.
- 5.- Präparat nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die in der Polyolmischung dispergierte Polymermenge etwa 4-40 Gew.-%, vorzugsweise etwa 15-35 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Präparates, beträgt.
- 6.- Präparat nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer polymerisiertes Acrylnitril umfaßt.
- 7.- Präparat nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer auch polymerisiertes Styrol enthält.
- 8.- Präparat nach Anspruch 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von polymerisiertem Acrylnitril zu polymerisiertem Styrol im Polymer zwischen 20:80 bis 100:0, vorzugsweise zwischen 25:75 bis 100:0, liegt.
- 9.- Präparat nach Anspruch 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von polymerisiertem Acrylnitril zu polymerisiertem Styrol im Polymer zwischen etwa 40:60 bis 85:15, vorzugsweise zwischen etwa 60:40 bis 85:15, liegt.
- 10.- Präparat nach Anspruch 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer noch polymerisiertes Methylmethacrylat enthält.
- 11.- Präparat nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von polymerisiertem Acrylnitril zu polymerisiertem Methylmethacrylat im polymerisierten Styrol etwa 25:25:50 beträgt.

12.- Präparat nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das zahlenmäßige durchschnittliche Molekulargewicht des Polyols mit niedrigem Molekulargewicht im Bereich von etwa 400-4000 und das des Polyols mit höherem Molekulargewicht zwischen etwa 5000-20 000 liegt.

13.- Präparat nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das zahlenmäßige durchschnittliche Molekulargewicht des Polyols mit niedrigerem Molekulargewicht zwischen etwa 1000-4000 und das des Polyols mit höherem Molekulargewicht zwischen etwa 5000-15 000 liegt.

14.- Verfahren zur Herstellung des Polymer/Polyol-Präparates gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das oder die Monomeren in Anwesenheit eines freien Radikalkatalysators in Abwesenheit von jeglichem Alkylmercaptan in einer Polyolmischung aus etwa 55-95 Gew.-% eines Polyols mit einem zahlenmäßigen durchschnittlichen Molekulargewicht nicht über etwa 4000 und etwa 45-5 Gew.-% eines Polyols mit einem zahlenmäßigen durchschnittlichen Molekulargewicht nicht unter etwa 5000 polymerisiert, wodurch eine stabile Dispersion kleiner Teilchen des Polymeren im Polyol erhalten wird.

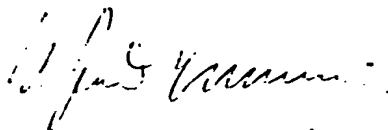
15.- Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß eine Polyolmischung verwendet wird, die etwa 70-95 Gew.-% Polyol mit einem zahlenmäßigen durchschnittlichen Molekulargewicht nicht über etwa 4000 und etwa 5-30 Gew.-% Polyol mit einem zahlenmäßigen durchschnittlichen Molekulargewicht nicht unter etwa 5000 umfaßt.

16.- Verfahren nach Anspruch 14 und 15, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril oder ein freier Radikal-Peroxyesterkatalysator verwendet wird.

17.- Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls verschäumten Polyurethanen, dadurch gekennzeichnet, daß man in an sich bekannter Weise eine Mischung aus (a) einem Polymer/Polyol-Präparat gemäß Anspruch 1 und (b) einem organischen Polyisocyanat in Anwesenheit von (c) einem Katalysator zur Reaktion von (a) und (b) sowie gegebenenfalls (d) einem Blähmittel und (e) einem Schaumstabilisator umsetzt.

18.- Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung biegsamer Schäume Reaktion und Verschäumung nach dem one-shot-Verfahren erfolgen, das Polymer/Polyol-Präparat ein Alkylenoxid-Addukt eines Polyhydroxylalkans enthält, das Blähmittel Wasser ist und dieses in einer solchen Menge verwendet wird, daß man einen Schaum mit einer Dichte unter 0,028 g/ccm erhält.

Der Patentanwalt:



-5-
PATENTANWALTE

2728284

Dipl.-Ing. P. WIRTH · Dr. V. SCHMIED-KOWARZIK

Dipl.-Ing. G. DANNENBERG · Dr. P. WEINHOLD · Dr. D. GÜDEL

TELEFON: (089) 339024
339025

SIEGFRIEDSTRASSE 8
8000 MÜNCHEN 40

SK/SK
C-10913-1-G

Union Carbide Corporation
270 Park Avenue
New York, N.Y. 10017 / USA

Polymer/Polyol-Präparate

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf neue Polymer/Polyol-Präparate, die zur Herstellung von Polyurethanprodukten mit Polyisocyanaten reaktionsfähig sind. Die vorliegende Erfindung bezieht sich weiter auf neue Verfahren zur Herstellung dieser Präparate und auf Verfahren zur Herstellung von Polyurethanprodukten aus diesen.

Polymer/Polyol-Dispersionen wurden und werden derzeit bei der Herstellung von Polyurethanprodukten verwendet. Diese Dispersionen führen zu Polyurethanprodukten mit vielen verschiedenen wünschenswerten Eigenschaften.

Es gibt zahlreiche Veröffentlichungen über die Herstellung von Polymer/Polyol-Dispersionen, wie z.B. die US PSS 3 304 273, 3 383 351 und Re 28 715 (Reissue von 3 383 351), die GB PS 1 022 434, die kanadischen Patentschriften 735 010 und 785 835, die US PS 3 823 201, die US Patentanmeldung Ser.No 431 080 vom 7.1.1974 sowie die US PSS 3 953 393 und 3 655 553.

709852/1162

Die ab der GB PS 1 022 434 genannten Patentschriften beschreiben die Herstellung von Polymer/Polyol-Dispersionen durch Polymerisieren von einem oder mehreren äthylenisch ungesättigten Monomeren in situ in einem Polyol unter Bildung von Dispersionen kleiner, im Polyol dispergierter Polymereteilchen. Dann werden die Dispersionen mit Polyisocyanat und anderen polyurethanbildenden Reaktionsteilnehmern gemischt und zur Bildung des Polyurethanproduktes umgesetzt und dienen als zweckmäßiges, wirksames und wirtschaftliches Mittel zur Verbesserung der erhaltenen Polyurethaneigenschaften. Dieses Verfahren und die erhaltenen Polymer/Polyol-Dispersionen sind in breitem Maß von der Polyurethanindustrie akzeptiert worden und werden auch weiterhin intensiv von der Industrie verwendet.

Obgleich die bekannten Polymer/Polyol-Dispersionen intensiv von der gesamten Polyurethanindustrie verwendet wurden, hat die Entwicklung von komplizierteren Anlagen, Maschinen und Systemen von höherer Geschwindigkeit und größerem Volumen zum Handhaben, Mischen und Umsetzen der polyurethanbildenden Bestandteile den Bedarf zur Verbesserung der Polymer/Polyol-Dispersionen geschaffen. Es hat sich die Notwendigkeit von stabileren Dispersionen entwickelt, so daß man diese ohne merkliches Absetzen bis zur Verwendung lagern kann. Früher wurde den Absetzeigenschaften, ("seediness") der Viskosität oder Filtrierbarkeit von Polymer/Polyolen bei der tatsächlichen großtechnischen Verwendung wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Die Technik der Polyurethanherstellung ist jedoch so weit fortgeschritten, daß diese Überlegungen von äußerster Bedeutung sind. Filtrierbarkeit, Absetzeigenschaften und Viskosität sind nun aufgrund der komplizierteren Maschinensysteme bei der

Herstellung großer Volumen von Wichtigkeit. Weiter konnten die bekannten Dispersionen mit den relativ niedrig molekularen Polyolen, wie Dipropylenglykole, nicht in äußerst stabilem Zustand hergestellt werden, was die niedriger molekularen Materialien weniger wünschenswert als höher molekulare Materialien für die Polyolkomponente der Polymer/Polyol-Dispersionen machte. Die niedriger molekularen Polyole sind in den Fällen von Wert, wo niedrige Viskosität wichtig ist, sowie für Schäume, Überzüge und gewisse Arten von Versiegelungsmitteln.

Die vorliegende Erfindung schafft äußerst stabile und filtrierbare Polymer/Polyol-Präparate, die wenig Absetzneigung ("seediness")^{oder} haben/von dieser praktisch frei sind. Weiter ist ein verhältnismäßig höherer Polymergehalt in der Dispersion bei niedrigen Viskositäten ohne Beeinträchtigung der Stabilität möglich. Diese und andere Vorteile erreicht man, indem man in dem niedriger molekularen Polyol eine geringe Menge höher molekulares Polyol verwendet.

Die Verwendung von Polyolmischungen zur Herstellung von Polymer/Polyolen wurde in vielen der oben genannten Veröffentlichungen beschrieben. Die Verwendung niedrig molekularer Polyole in Polymer/Polyol-Dispersionen wurde in der GB PS 1 022 434/* erwähnt. In keiner Veröffentlichung findet sich jedoch eine Beschreibung oder der Hinweis auf die erfindungsgemäß festgestellten Vorteile durch die Zugabe einer geringen Menge eines höher molekularen Polyols zu einem niedriger molekularen Polyol gemäß der vorliegenden Beschreibung.

/* sowie fast allen oben genannten Patentschriften

Die US PS 3 655 553 beschreibt, daß das Polyol vorzugsweise ein Triol ist, jedoch bis zu 40 % eines Diols oder Tetrols mit demselben Molekulargewichtsbereich enthalten kann. Die Molekulargewichte der Polyole liegen nicht über 5500, sind vorzugsweise nicht höher als 5000 und liegen zweckmäßig im Bereich von 1500-5000, vorzugsweise 3000-5000.

Die US PS 3 823 201 beschreibt die Verwendung einer Polyolmischung aus zwei Polyolen mit denselben Molekulargewichten. Die US Patentanmeldung 431 080 beschreibt die Herstellung von Polymer/Polyol-Dispersionen aus Polyolmischungen und Vinyl- oder Vinylidenhalogenidmonomeren und behauptet Verbesserungen in der Stabilität. Laut Angaben der Anmeldung wurde gefunden, daß man stabile, von Vinylmonomeren hergeleitete Pfropfmischpolymerisationsdispersionen bei Temperaturen unterhalb 100°C. und in Abwesenheit von Hilfskettenübertragungsmitteln herstellen kann, wenn das Monomere Vinylchlorid, Vinylbromid, Vinylidenchlorid oder Vinylidenbromid ist. Die aus halogenierten Monomeren hergestellten Polymer/Polyole können die Herstellung von Polyurethanprodukten stören und sind in vielen Fällen für eine derartige Verwendung unannehmbar, weil sie saure Zersetzungsprodukte bilden, die den Katalysator stören.

Die USPS 3 953 393 beschreibt die Herstellung von Polymer/Polyol-Dispersionen durch Polymerisieren von Vinylmonomeren in Anwesenheit von Alkylmercaptanen als Kettenübertragungsmittel in speziell formulierten, ungesättigte Bindungen enthaltenden Polyolen, die spezifische, offenbar kritische Mengen an ungesättigten Bindungen aufweisen. Solche Polymer/Polyol-Dispersionen sind zur

Anwendung auf dem Polyurethanegebiet aufgrund des üblen Geruches der daraus hergestellten Polyurethanprodukte nur sehr begrenzt geeignet. Dieser schlechte Geruch stammt vom Alkylmercaptanketten-Übertragungsmittel, das laut der Patentschrift zur Herstellung der Polymer/Polyol-Dispersionen notwendig ist und solche Produkte für den Verbraucher, insbesondere im Fall von Matratzen oder Armlehnen, Aufprallkissen usw., unannehmbar macht. Die von dieser Patentschrift geforderte Verwendung von Alkylmercaptanen bringt auch erhebliche Verarbeitungsprobleme aufgrund des äußerst unangenehmen und starken Geruches der Mercaptane und ihrer schädlichen Wirkung auf die bei der Herstellung oder Verwendung der Dispersionen Beschäftigten mit sich.

Keine der oben genannten Veröffentlichungen und kein Stand der Technik beschreibt, lehrt oder legt stabile Polymer/Polyole mit den vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Präparate nahe, die aus äthylenisch ungesättigten Monomeren durch Verwendung von Mischungen aus einer großen Menge eines niedrig molekularen Polyols und einer geringen Menge eines höheremolekularen Polyols hergestellt werden.

Die vorliegende Erfindung schafft Polymer/Polyol-Präparate, die äußerst stabil und äußerst filtrierbar sind; weiterhin können sie stark fließbar und praktisch frei von Abfallmaterial und Klümpchen/sein. Die Polymerteilchen der erfindungsgemäßen Präparate sind von geringer Größe, und in einer bevorzugten Ausführungsform von weniger als 30 Micron Durchmesser. Die Polymer/Polyol-Präparate können erfindungsgemäß mit außergewöhnlich niedrigen Viskositäten hergestellt werden. Weiterhin kann man sie mit relativ hohem Polymergehalt herstellen. Die erfindungsgemäßen Polymer/Polyol-

Präparate sind leicht in Polyurethanprodukte mit außergewöhnlichen Eigenschaften umwandelbar, die in bestimmten Fällen eine hohe (Belastungsfähigkeit) Lasttragekapazität und hohe Beständigkeit gegen Verfärbung umfassen.

Die oben genannten Mängel des bekannten Standes der Technik können erfindungsgemäß durch Zugabe einer geringen Menge eines höher molekularen Polyols zum Grundpolyol mit niedrigerem Molekulargewicht überwunden werden, das man zur Herstellung der Polymer/Polyol-Präparate zu verwenden beabsichtigt. Es brauchen keine halogenierten Monomeren verwendet zu werden, die in der anschließenden Polyurethanherstellung schädlich sein können. Weiter brauchen keine so übel riechenden und unangenehmen Materialien, wie Alkylmercaptane, verwendet zu werden.

Die vorliegende Erfindung erreicht die obigen Vorteile allgemein durch Schaffung stabiler flüssiger Polymer/Polyol-Präparate, die durch Reaktion mit Polyisocyanaten in Polyurethanprodukte umwandelbar sind, wobei das Polymer/Polyol-Präparat normalerweise bei der Umwandlungstemperatur des Präparates in das Polyurethanprodukt flüssig ist und das Polymer/Polyol-Präparat in situ in Abwesenheit von jeglichem Alkylmercaptan im Polyol aus einem oder mehreren polymerisierbaren, äthylenisch ungesättigten Monomeren, die praktisch frei von chemisch gebundenem Halogen sind, gebildet wird. Die erfindungsgemäßen Polymer/Polyol-Präparate sind bei 25°C. vorzugsweise flüssig. Die vorliegende Erfindung schafft stabile Dispersionen kleiner Teilchen des Polymeren im Polyol durch in situ Polymerisation des Monomeren oder einer Monomerenmischung in einer Polyolmischung aus etwa 55-95 Gew.-% eines Polyols mit einem zahlenmäßigen durchschnittlichen Mole-

kulargewicht nicht über etwa 4000 und etwa 45-5 Gew.-% eines Polyols mit einem zahlenmäßigen durchschnittlichen Molekulargewicht nicht unter etwa 5000. Ein weiterer Vorteil der Erfindung liegt darin, daß ein breiterer Bereich an freiem Radikalkatalysator bei der Polymerisation ohne kritisch enge Begrenzungen und ohne Beeinträchtigung der Stabilität oder Filtrierbarkeit verwendet werden kann. So kann man z.B. gegebenen- oder notwendigenfall Azo- sowie Peroxidekatalysatoren verwenden, und man kann sicherer und leichter verwendbare Katalysatoren auswählen.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich weiter auf das Verfahren zur Herstellung der oben genannten Präparate sowie auf das Verfahren zur Herstellung von Polyurethanprodukten unter Verwendung derselben. Die erfindungsgemäßen Polymer/Polyol-Präparate sind durch Reaktion mit Polyisocyanaten in Polyurethanelastomere und Schäume von hohem Modul umwandelbar.

Die erfindungsgemäßen Polymer/Polyol-Präparate sind flüssige, stabile Dispersionen aus Polymer in einer Polyolmischung aus etwa 55-95 Gew.-%, vorzugsweise etwa 70-90 Gew.-% eines oder mehrerer Polyole mit einem zahlenmäßigen durchschnittlichen Molekulargewicht nicht über 4000, das im folgenden auch niedrig molekulares oder NM Polyol bezeichnet wird, und etwa 5-45 Gew.-%, vorzugsweise etwa 10-30 Gew.-% eines oder mehrerer Polyole mit einem zahlenmäßigen durchschnittlichen Molekulargewicht nicht unter etwa 5000, das im folgenden auch höher molekulares oder HM Polyol bezeichnet wird, wobei die Gewichtsprozentsätze auf das Gesamtgewicht aus NM und HM Polyolen im Präparat bezogen sind. Es gibt praktisch keine untere Grenze für das Molekulargewicht des NM Polyols noch eine obere Grenze für das Molekulargewicht des HM Polyols, solange die

Polyole flüssig und die Mischung und das endgültige Polymer/Polyol die gewünschten Viskositäten besitzen. Das Molekulargewicht des NM Polyols kann so niedrig wie das von Dipropylenglykol und liegt vorzugsweise zwischen etwa 400-4000, insbesondere etwa 1000-4000. Das Molekulargewicht des HM Polyols beträgt vorzugsweise etwa 5000-20 000, insbesondere etwa 6000-15 000. Die jeweiligen Molekulargewichte sind die kritischen Parameter im Vergleich zu den jeweiligen Äquivalentgewichten; z.B. wurde kein Unterschied zwischen einem Diol oder Triol als HM oder NM Polyol bei der Erzielung der erfindungsgemäßen Vorteile gefunden, wenn die Molekulargewichte wirklich gleich sind. Im vorliegenden Fall werden die zahlenmäßigen durchschnittlichen Molekulargewichte der Polyole verwendet; dies sind die theoretischen (oder offensichtlichen), aus der theoretischen Funktionalität und der Hydroxylzahl berechneten Werte. Das echte zahlenmäßige durchschnittliche Molekulargewicht kann etwas niedriger sein, was davon abhängt, um wieviel die echte Funktionalität unter der Ausgangs- oder theoretischen Funktionalität liegt. Zur Erzielung stabiler Dispersionen sollte das NM und das HM Polyol mit einander verträglich sein.

Der Polymeranteil in den erfindungsgemäßen Polymer/Polyol-Präparaten kann zwischen etwa 4-40 Gew.-%, vorzugsweise etwa 15-35 Gew.-%, liegen, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymer/Polyol-Präparates.

Jedes bisher zur Herstellung von Polymer/Polyolen verwendete Polyol kann für die HM und NM Polyole erfindungsgemäß verwendet werden, vorausgesetzt, es entspricht den obigen Forderungen bezüglich dem zahlenmäßigen durchschnittlichen Molekulargewicht und der gegenseitigen Verträglichkeit.

Geeignete Polyole zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymer/Polyol-Präparate sind die Polyhydroxyalkane, die Polyoxyalkylenpolyole usw. Die geeigneten Polyole können aus einer oder mehreren der folgenden Klassen von Präparaten allein oder in Mischung in üblicher Weise ausgewählt werden:

- (a) Alkylenoxid-Addukte von Polyhydroxyalkanen,
- (b) Alkylenoxid-Addukte von nicht-reduzierenden Zuckern und Zuckerderivaten,
- (c) Alkylenoxid-Addukte von Phosphor- und Polyphosphorsäure;
- (d) Alkylenoxid-Addukte von Polyphenolen,
- (e) die Polyole von natürlichen Ölen, wie Rizinusöl, usw.

Geeignete Alkylenoxid-Addukte von Polyhydroxyalkanen umfassen z.B. u.a. die Alkylenoxid-Addukte von Äthylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Dihydroxypropan, 1,3-Dihydroxybutan, 1,4-Dihydroxybutan, 1,4-, 1,5- und 1,6-Dihydroxyhexan, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,6- und 1,8-Dihydroxyoctan, 1,10-Dihydroxydecan, Glycerin, 1,2,4-Trihydroxybutan, 1,2,6-Trihydroxyhexan, 1,1,1-Trimethyloläthan, 1,1,1-Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Caprolacton, Polycaprolactan, Xylit, Arabit, Sorbit, Mannit usw. Eine bevorzugte Klasse von Alkylenoxid-Addukten der Polyhydroxyalkane sind die Äthylenoxid-, Propylenoxid, Butylenoxid-Addukte von Trihydroxyalkanen oder Mischungen derselben.

Eine weitere Klasse geeigneter Polyole sind die Alkylenoxid-Addukte der nicht-reduzierenden Zucker, in welchen die Alkylenoxide 2-4 C-Atome haben. Geeignete nicht-reduzierende Zucker und Zuckerderivate sind Sucrose, Alkylglycoside, wie Methyl-, Äthyl-glucosid usw., Glykolglycoside, wie Äthylenglykolglucosid, Propylenglykolglucosid, Glyceringlucosid, 1,2,6-Hexantriolglucosid usw.

sowie die Alkylenoxid-Addukte von Alkylglycosiden gemäß der US PS 3 073 788.

Weiterhin als Polyole geeignet sind die Polyphenole, vorzugsweise die Alkylenoxid-Addukte derselben, in welchen die Alkylenoxide 2-4 C-Atome haben. Geeignete Polyphenole sind z.B. Bisphenol A, Bisphenol F, Kondensationsprodukte von Phenol und Formaldehyd, die Novolakharze, Kondensationsprodukte verschiedener phenolischer Verbindungen und Acrolein, wobei das einfachste Glied dieser Klasse die 1,1,3-Tris-(hydroxyphenyl)-propane sind, Kondensationsprodukte verschiedener phenolischer Verbindungen und Glyoxal, Glutaraldehyd und andere Dialdehyde, wobei die einfachsten Glieder dieser Klasse die 1,1,2,2-Tetrakis-(hydroxyphenol)-äthane sind, usw.

Als Polyole weiterhin geeignet sind die Alkylenoxid-Addukte von Phosphor- und Polyphosphorsäure. Bevorzugte Alkylenoxide sind Äthylenoxid, 1,2-Epoxypropan, die Epoxybutane, 3-Chlor-1,2-epoxypropan usw. In diesem Zusammenhang geeignet sind Phosphorsäure, phosphorige Säure, die Polyphosphorsäuren, wie Tripolyphosphorsäure, die Polymetaphosphorsäuren usw.

Die verwendeten Polyole können Hydroxylzahlen haben, die über einen breiten Bereich variieren. Gewöhnlich kann die Hydroxylzahl der erfindungsgemäß verwendeten Polyole zwischen etwa 20 und darunter bis etwa 850 und höher liegen. Die Hydroxylzahl wird definiert als Anzahl mg Kaliumhydroxid, die zur vollständigen Hydrolyse des vollständig acetylierten, aus 1 g Polyolen hergestellten Derivates notwendig ist. Sie kann auch durch die folgende Gleichung definiert werden:

709852/1162

2728284

$$OH = \frac{56,1 \times 1000 \times f}{m.w.}$$

Dabei ist

OH = Hydroxylzahl des Polyols

f = Funktionalität, d.h. durchschnittliche Anzahl an Hydroxylgruppen pro Molekül Polyol

m.w. = Molekulargewicht des Polyols.

Das genaue verwendete Polyol hängt von der Endverwendung des herzustellenden Polyurethanproduktes ab. Das Molekulargewicht oder die Hydroxylzahl werden entsprechend ausgewählt, um biegsame oder halb-biegsame Schäume oder Elastomere zu erhalten, wenn das aus dem Polyol hergestellte Polymer/Polyol in ein Polyurethan umgewandelt wird. Die Polyole haben vorzugsweise eine Hydroxylzahl von etwa 50-150 für halb-biegsame Schäume und von etwa 30-70 für biegsame Schäume. Diese Werte stellen keine Einschränkung dar, sondern sind eine reine Veranschaulichung der großen Anzahl möglicher Kombinationen der obigen Polyol-Koreaktionsteilnehmer.

Die erfindungsgemäß am meisten bevorzugten Polyole umfassen die Poly-(oxypropylen)-glykole, Triole und höher funktionellen Polyole; sie umfassen auch Poly-(oxypropylen-oxyäthylen)-polyole. Es ist jedoch zweckmäßig, daß der Oxyäthylengehalt unter 80 % der gesamten Masse, vorzugsweise unter 60 %, liegt. Das gegebenenfalls verwendete Äthylenoxid kann in jeder Weise entlang der Polymerkette einverleibt werden. Das heißt, das Äthylenoxid kann entweder in inneren Blöcken, als endständige Blöcke einverleibt oder in zufälliger Weise entlang der Polymerkette verteilt sein. Bekanntlich enthaltend die hier am meisten bevorzugten Polyole unterschiedliche geringe Mengen ungesättigter Bindungen. Gemäß der US PSS 3 304 273, 3 383 351 und der GB PS 1 022 434 beein-

709852/1162

trächtigt die Ungesättigkeit selbst in keiner Weise die Bildung der erfindungsgemäßen Polymer/Polyole, mit Ausnahme in dem Fall, wo Ausmaß oder Art der Ungesättigkeit so hoch oder wirksam ist, daß dies zu einem vernetzten Polymeren führt.

Die erfindungsgemäß verwendbaren, polymerisierbaren, äthylenisch ungesättigten Monomeren umfassen Materialien, die von gebundenem Halogen frei sind. Derartige Monomere umfassen die polymerisierbaren, äthylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffmonomeren und polymerisierbaren, äthylenisch ungesättigten organischen Monomeren, deren Moleküle aus Kohlenstoff, Wasserstoff und mindestens einem Element aus O, S oder N zusammengesetzt sind. Die im erfindungsgemäßen Verfahren geeigneten Monomeren sind die polymerisierbaren Monomeren, die durch Anwesenheit mindestens einer polymerisierbaren, äthylenisch ungesättigten Gruppe der Art $C=C$ gekennzeichnet sind. Die Monomeren können einzeln oder in Kombination zur Bildung reaktionsfähigen von/Homopolymer Polyol- oder/Mischpolymer/Polyol-Präparaten verwendet werden.

Diese Monomeren sind bekannt und umfassen die Kohlenwasserstoffmonomeren, wie Butadien, Isopren, 1,4-Pentadien, 1,6-Hexadien, 1,7-Octadien, Styrol, α -Methylstyrol, Methylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol, Äthylstyrol, Isopropylstyrol, Butylstyrol, Phenylstyrol, Cyclohexylstyrol, Benzylstyrol usw.; substituierte Styrole, wie Cyanstyrol, Nitrostyrol, N,N-Dimethylaminostyrol, Acetoxystyrol, Methyl-4-vinylbenzoat, Phenoxystyrol, p-Vinyldiphenylsulfid, p-Vinylphenylphenyloxid usw.; die Acryl- und substituierten Acrylmonomeren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylacrylat, 2-Hydroxyäthylacrylat, 2-Hydroxyäthylmethacrylat, Methylmethacrylat, Cyclohexymethacrylat, Benzylmethacrylat, Isopropylmethacrylat,

Octylmethacrylat, Methacrylnitril, Äthyl- α -äthoxyacrylat, Methyl- α -acetaminoacrylat, Butylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat, Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Dibenzylacrylamid, N-Butylacrylamid, Methylacrylylformamid usw.; die Vinyl-ester, Vinyläther, Vinylketone usw., wie Vinylacetat, Vinylalkohol, Vinylbutyrat, Isopropenylacetat, Vinylformiat, Vinylacrylat, Vinylmethacrylat, Vinylmethoxyacetat, Vinylbenzoat, Vinyltoluol, Vinylnaphthalin, Vinylmethyläther, Vinyläthyläther, Vinylpropyläther, Vinylbutyläther, Vinyl-2-äthylhexyläther, Vinylphenyläther, Vinyl-2-methoxyäthyläther, Methoxybutadien, Vinyl-2-butoxyäthyläther, 3,4-Dihydro-1,2-pyran, 2-Butoxy-2'-vinyloxydiäthyläther, Vinyl-2-äthylmercaptoäthyläther, Vinylmethylketon, Vinyläthylketon, Vinylphenylketon, Vinyläthylsulfid, Vinyläthylsulfon, N-Methyl-N-vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon, Vinylimidazol, Divinylsulfid, Divinylsulfoxid, Divinylsulfon, Natriumvinylsulfonat, Methylvinylsulfonat, N-Vinylpyrrol usw.; Dimethylfumarat, Dimethylmaleat, Maleinsäure, Krotonsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Monomethylitaconat, tert.-Butylaminoäthylmethacrylat, Dimethylaminoäthylmethacrylat, Glycidylacrylat, Allylalkohol, Glykolmonoester der Itaconsäure, Vinylpyridin usw. Es kann jedes der bekannten polymerisierbaren Monomeren verwendet werden, wobei die obige Liste der Veranschaulichung dient und bezüglich der erfindungsgemäß geeigneten Monomeren keine Einschränkung ist. Gegebenenfalls kann jedes bekannte Kettenübertragungsmittel außer den Alkylmercaptanen anwesend sein.

Das zur Herstellung des Polymeren der erfindungsgemäßen Polymer/Polyol-Präparate verwendete, bevorzugte Monomere ist Acrylnitril allein als Homopolymerisat oder in Kombination mit Styrol als

Mischpolymerisat. Die relativen Gewichtsverhältnisse von Acrylnitril zu Styrol liegen z.B. zwischen etwa 20:80 bis 100:0, vorzugsweise zwischen etwa 25:75 bis 100:0; werden niedrig molekulare Polyole, z.B. mit einem Molekulargewicht unter etwa 200 verwendet, dann sollte das Gewichtsverhältnis insbesondere zwischen etwa 60:40 bis etwa 85:15 liegen. Es können auch Mischpolymerisate aus Acrylnitril, Methylmethacrylat und Styrol verwendet werden.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymer/Polyol-Präparate geeigneten Katalysatoren sind freie Radikal-Vinylpolymerisationskatalysatoren, wie Peroxide, Persulfate, Perborate, Percarbonate und Azoverbindungen oder alle anderen, in den oben genannten Literaturstellen angegebenen Katalysatoren, wie z.B. 2,2-Azo-bis-isobutyronitril, Dibenzoylperoxid, Lauroylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, Diisopropylperoxidcarbonat, tert.-Butylperoxy-2-äthylhexanoat, tert.-Butylperpivalat, 2,5-Dimethylhexan-2,5-di-per-2-äthylhexoat, tert.-Butyl-perneodecanoat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylpercrotonat, tert.-Butylperisobutytrat, Di-tert.-butylperphthalat usw. Azobis-(isobutyronitril) wird als Katalysator bevorzugt, da es dem Produkt keinerlei unangenehmen Geruch verleiht und aufgrund möglicher Gefahren auch keine besondere Handhabung in der Anlage erfordert.

Die Katalysatorkonzentration ist nicht entscheidend kann kann in weiten Grenzen variiert werden; sie kann z.B. von etwa 0,1-5,0 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Beschickung zum Reaktor, variieren. Bis zu einem gewissen Punkt führen erhöhte Katalysatorkonzentrationen zur erhöhten Monomerenumwandlung, eine weitere Erhöhung erhöht jedoch die Umwandlung nicht mehr wesentlich. Dagegen

verbessert eine erhöhte Katalysatorkonzentration die Produktstabilität. Gewöhnlich ist die gewählte Katalysatorkonzentration ein optimaler, alle Faktoren einschließlich der Kosten berücksichtigender Wert.

Die Polymerisation kann auch mit einem inerten organischen Lösungsmittel erfolgen, das das Polymere nicht löst. Geeignet sind Toluol, Benzol usw. einschließlich der zur Polymerisation von Vinylmonomeren bekannten geeigneten Lösungsmittel. Die einzige Forderung bezüglich der Wahl des Lösungsmittels und Polyols besteht darin, daß sie die Polymerisation des Monomeren nicht stören. Bei Verwendung eines inerten organischen Lösungsmittels wird dieses gewöhnlich aus der Reaktionsmischung in üblicher Weise vor der Verwendung der Polymer/Polyole zur Herstellung von Polyurethanschäumen entfernt.

Der Temperaturbereich ist nicht entscheidend und kann von etwa 80°C. oder weniger bis etwa 150°C. oder mehr, vorzugsweise 105-135°C., variieren. Katalysator und Temperatur sollten so ausgewählt werden, daß der Katalysator eine vernünftige Zersetzungsgeschwindigkeit bezüglich zur Verweilzeit im Fall eines kontinuierlichen Fließreaktors oder Beschickungszeit für einen halbabsatzweisen Reaktor hat.

Das zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymer/Polyol-Präparate bevorzugte Verfahren erfolgt unter Polymerisation der Monomeren im Polyol, wobei während der Polymerisation in der gesamten Reaktionsmischung ein niedriges Verhältnis von Monomerem zu Polyol aufrechterhalten wird. Dies schafft im bevorzugten Fall ein Polymer/Polyol-Präparat, in welchem praktische alle Polymerteilchen einen

Durchmesser unter 30 Micron, und gewöhnlich unter 1 Micron, haben. Solche niedrigen Verhältnisse erreicht man durch Anwendung von Verfahrensbedingungen, die eine schnelle Umwandlung des Monomeren in Polymeres ergeben. In der Praxis wird ein niedriges Monomeren-zu-Polyol-Verhältnis aufrechterhalten, und zwar beim halb-absatzweise und kontinuierlichen Betrieb durch Kontrolle von Temperatur und Mischbedingungen, und im Fall eines halb-absatzweisen Betriebes auch durch langsame Zugabe der Monomeren zum Polyol. Das Verfahren kann in verschiedener Weise, z.B. durch halbabsatzweise Reaktion, in einem kontinuierlichen Rückmisch-Rührtankreaktor usw. erfolgen. Für den letzteren kann eine zweite Stufe zur absatzweisen Erhöhung der Monomerenumwandlung angewendet werden. Es werden solche Mischbedingungen angewendet, wie man sie durch Verwendung eines Rückmischreaktors (z.B. eines Rührkolbens oder -autoklavens) erreicht. Diese Reaktoren halten die Reaktionsmischung relativ homogen und verhindern so lokalisierte hohe Verhältnisse von Monomeren zu Polyol, die in bestimmten Rohrreaktoren auftreten (z.B. in den ersten Stufen von "Marco"-Reaktoren, wenn solche Reaktoren in üblicher Weise mit der Zugabe des gesamten Monomeren in die erste Stufe betrieben werden).

Bei Anwendung eines halb-absatzweisen Verfahrens können die Beschickungszeiten (sowie der Polyolanteil im Reaktor bei Beginn gegenüber der Polyolzufuhr mit dem Monomeren) variiert werden, um Veränderungen in der Produktviskosität herbeizuführen. Gewöhnlich führen längere Beschickungszeiten zu höheren Produktviskositäten und erlauben auch die Verwendung etwas breiterer Bereiche von Acrylnitril zu Styrol für einen gegebenen Polyol- und Polymergehalt.

Die rohen Polymer/Polyol-Präparate enthalten gewöhnlich geringe Mengen nicht umgesetzter Monomeren. Diese restlichen Monomeren können in weiteres Polymeres durch ein zweistufiges Arbeiten umgewandelt werden, bei welchem das Produkt aus der ersten Stufe (des Rückmischreaktors) in eine zweite Stufe geleitet wird, die ein in üblicher Weise betriebener Marco-Reaktor oder ein Tankreaktor ohne Rühren sein kann.

Die bevorzugte Temperatur zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymer/Polyol-Präparate ist jede Temperatur, bei welcher die Halbwertszeit des Katalysators nicht mehr als etwa 25 % der Verweilzeit im Reaktor beträgt. So kann z.B. die Halbwertszeit des Katalysators bei einer gegebenen Reaktionstemperatur nicht länger als 6 Minuten (vorzugsweise nicht länger als 1,5-2 Minuten) sein. Die Halbwertszeiten der Katalysatoren werden mit erhöhter Temperatur kürzer. So hat z.B. Azobis-isobutyronitril eine Halbwertszeit von 6 Minuten bei 100°C. Die maximale verwendete Temperatur ist nicht besonders entscheidend, sollte jedoch niedriger sein als die Temperatur, bei welcher eine merkliche Zersetzung der Reaktionspartner oder Produkte erfolgt.

In dem zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymer/Polyole verwendeten Verfahren werden die Monomeren im Polyol polymerisiert. Gewöhnlich sind die Monomeren im Polyol löslich, Es wurde gefunden, daß ein erstes Lösen der Monomeren in einem geringen Polyolanteil und die Zugabe der so gebildeten Lösung zum restlichen Polyol bei der Reaktionstemperatur das Mischen von Monomeren und Polyol erleichtert und eine Verschmutzung des Reaktors verringern oder eliminieren kann. Wenn die Monomeren nicht in den Polyolen löslich sind, können bekannte Verfahren (wie das Lösen der unlöslichen

Monomeren in einem anderen Lösungsmittel) angewendet werden kann, um die Monomeren vor der Polymerisation im Polyol zu dispergieren. Die Monomerenumwandlung in Polymere nach diesem Verfahren ist bemerkenswert hoch, z.B. werden gewöhnlich Umwandlungen von mindestens 72-95 % der Monomeren erreicht.

Bei der Mischpolymerisation von Acrylnitril und Styrol ist das Verhältnis von Acrylnitril zu Styrol im Polymeren immer etwas niedriger als das Verhältnis von Acrylnitril zum Styrolmonomeren in der Beschickung, weil das Styrol oft etwas schneller reagiert als das Acrylnitril. Werden z.B. Acrylnitril und Styrolmonomere bei einem Gewichtsverhältnis von 80:20 eingeführt, dann hätte das erhaltene Polymere ein Acrylnitril/Styrol-Gewichtsverhältnis von etwa 79:21 oder 78:22.

Das erfindungsgemäße Verfahren lieferte äußerst stabile Polymer/Polyol-Präparate, die weiter durch einen relativ hohen Polymergehalt, geringe Polymerteilchengröße, Freiheit von Abfall und Klümpchen und ihre Umwandelbarkeit in äußerst wertvolle Polyurethanelastomere und Schäume gekennzeichnet sind. Mit einem gegebenen Polyol erlaubt die vorliegende Erfindung insbesondere eine Erhöhung des Verhältnisses von Styrol zu Acrylnitril oder des Polymergehaltes, wobei dennoch Produkte mit verbesserter Stabilität erhalten werden. Weiter erhält man stabilere Polymer/Polyole mit niedriger molekularen Polyolen, als dies bei den bekannten Verfahren möglich war. Die erfindungsgemäßen Polymer/Polyol-Präparate sind stabile Dispersionen, so daß praktisch alle Polymerteilchen beim Stehen über mehrere Monate suspendiert bleiben und kein merkliches Absetzen zeigen.

Die erfindungsgemäßen Polymer/Polyole umfassen Dispersionen, in welchen die Polymerteilchen (als einzelne Teilchen oder Agglomerate derselben) von relativ geringer Größe und, in der bevorzugten Ausführungsform, praktisch alle unter 30 Micron sind. In der bevorzugten Ausführungsform passiert praktisch das gesamte Produkt, d.h. etwa 99 % oder mehr, durch das im Filtriertest der Beispiele verwendete Filter. Dadurch können die Polymer/Polyol-Produkte mit Erfolg in allen Arten relativ komplizierter Maschinensysteme verarbeitet werden, die zur Zeit zur großtechnischen Herstellung von Polyurethanprodukten verwendet werden, einschließlich solcher, bei denen man sich eines Mischens durch Aufprallen ("impingement-type mixing") bedient, das die Verwendung von Filtern erfordert, die keine merklichen Mengen relativ großer Teilchen tolerieren können. Weniger scharfe Ansprüche werden befriedigt, wenn etwa 50 % des Produktes durch den Filter gehen. Für manche Zwecke sind auch Produkte geeignet, in welchen nur etwa 20 % den Filter passieren. Daher umfassen die erfindungsgemäßen Polymer/Polyole Produkte, in welchen mindestens 20 %, vorzugsweise mindestens 50 % und insbesondere praktisch die gesamte Masse, durch den Filter hindurchgeht.

Die erfindungsgemäßen Polymer/Polyol-Dispersionen haben einen höheren als normalen Polymergehalt in Glykolen oder anderen, sehr niedrig molekularen Polyolen und haben dennoch technische wertvolle Eigenschaften, wie geringer Abfallgehalt, geringen Gehalt an filtrierbaren Feststoffen und keine Neigung zum Absetzen.

Die Polymer/Polyole sind normalerweise stabile Dispersionen unlöslicher Polymerer (z.B. Acrylnitrilpolymerisate oder Acryl-^{Polymerer} nitril/Styrol-Mischpolymerisate oder/aller anderen Monomerensysteme)

in einem Grundpolyol. Bekanntlich hat das Molekulargewicht des Grundpolyols eine wesentliche Wirkung auf die Dispersionsstabilität des Polymer/Polyols. Je höher gewöhnlich das Molekulargewicht des Grundpolyols, umso besser ist die Dispersionsstabilität. Daher war bisher die Herstellung stabiler Polymer/Polyole in niedrig molekularen Polyolen so schwierig. Erfindungsgemäß führt die Zugabe einer geringen Menge, d.h. 5-45 %, eines hoch molekularen Polyols (Mol.-gew. 5000 oder mehr) zu einem niedrig molekularen Polyol zu einer verbesserten Dispersionsstabilität.

Die Wirksamkeit eines hoch molekularen Polyols zur verbesserten Dispersionsstabilität eines Polymer/Polyols hängt (1) vom Molekulargewicht und (2) seiner Konzentration in der Polyolmischung ab. Je höher das Molekulargewicht, umso größer ist die Verbesserung der Dispersionsstabilität, die durch dieselbe Zugabemenge erreicht wird. Je höher weiter die Menge an verwendetem hoch molekularem Polyol, umso größer ist die erzielte Verbesserung der Dispersionsstabilität. Eine deutliche Verbesserung derselben erreicht man durch Zugabe von nur 5-45 Gew.-% eines hoch molekularen Polyols. Bei der Wahl von Menge und Art eines hoch molekularen Polyols sollten jedoch auch andere Faktoren, wie die Wirkung auf die Verschäumungs- und Schaumeigenschaften, berücksichtigt werden.

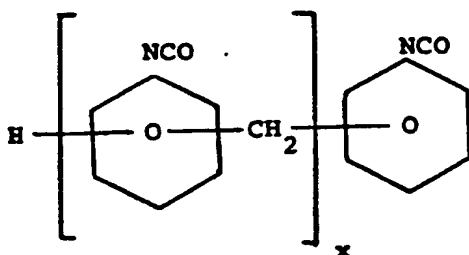
Die Polymerkonzentration der erfindungsgemäßen Polymer/Polyol-Präparat kann durch Zugabe von zusätzlichem Polyol zur Schaffung der für die gewünschte Endverwendung geeigneten Polymerkonzentration eingestellt werden. So kann man Polymer/Polyol-Präparate mit Polymerkonzentrationen von z.B. 20 % herstellen ^{auf 4 % verdünnen,} und z.B./, indem man weiteres Polyol zufügt; oder das Präparat kann direkt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit einer Polymerkonzen-

tration von 4 % hergestellt werden.

Die vorliegende Erfindung schafft auch neue Polyurethanprodukte, die mit den neuen Polymer/Polyol-Präparaten nach neuen Verfahren hergestellt werden; diese neuen Polyurethanprodukte erhält man durch Umsetzung (a) eines erfindungsgemäßen Polymer/Polyol-Präparates, (b) eines organischen Polyisocyanates und (c) eines Katalysators zur Reaktion von (a) und (b) zwecks Bildung des Polyurethanproduktes, wobei bei der Schaumherstellung gewöhnlich ein Blähmittel und ein Schaumstabilisator mitverwendet werden. Reaktion und Verschäumen können in jeder geeigneten Weise, vorzugsweise nach dem one-shot-Verfahren, erfolgen, obgleich jedoch gegebenenfalls auch das Vorpolymerisatverfahren angewendet werden kann.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethanprodukte geeigneten organischen Polyisocyanate sind organische Verbindungen mit mindestens 2 Isocyanatgruppen; diese Verbindungen sind bekannt; sie umfassen die Kohlenwasserstoffdiisocyanate, wie die Alkylen-diisocyanate und die Arylendiisocyanate sowie die bekannten Triisocyanate. Geeignete Polyisocyanate sind z.B. 1,2-Diisocyanat-Äthan, 1,3-Diisocyanatpropan, 1,2-Diisocyanatpropan, 1,4-Diisocyanatbutan, 1,5-Diisocyanatpentan, 1,6-Diisocyanathexan, Bis-(3-isocyanatpropyl)-äther, Bis-(3-isocyanat-propyl)-sulfid, 1,7-Diisocyanatheptan, 1,5-Diisocyanat-2,2-dimethylpentan, 1,6-Diisocyanat-3-methoxyhexan, 1,8-Diisocyanatoctan, 1,5-Diisocyanat-2,2,4-trimethylpentan, 1,9-Diisocyanatnonan, 1,10-Diisocyanatpropyläther von 1,4-Butylenglykol, 1,11-Diisocyanatundecan, 1,12-Diisocyanatdodecan, Bis-(isocyanathexyl)-sulfid, 1,4-Diisocyanatbenzol, 2,4-Diisocyanattoluol, 2,6-Diisocyanattoxylen,

1,3-Diisocyanat-o-xylol, 1,3-Diisocyanat-m-xylol, 1,3-Diisocyanat-p-xylol, 2,4-Diisocyanat-1-chlorbenzol, 2,4-Diisocyanat-1-nitrobenzol und 2,5-Diisocyanat-1-nitrobenzol, 4,4'-Diphenylmethylen-diisocyanat, 3,3'-Diphenylmethylen-diisocyanat und Polymethylen-poly(phenylenisocyanate) der Formel:



in welcher x einen durchschnittlichen Wert von 1,1-5 (vorzugsweise von 2,0-3,0) hat, und Mischungen derselben.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane geeigneten Katalysatoren sind: (a) tertiäre Amine, wie Bis-(dimethylamino-äthyl)-äther, Trimethylamin, Triäthylamin, N-Methylmorpholin, N-Äthylmorpholin, N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Dimethyläthanolamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-butandiamin, Triäthanolamin, 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]-octan, Pyridinoxid usw.; (b) tertiäre Phosphine, die Trialkylphosphine, Dialkylbenzylphosphine usw.; (c) starke Basen, wie Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide, -alkoxide und -phenoxide;;(d) saure Metallsalze starker Säuren, wie Ferrichlorid, Stannichlorid, Stannochlorid, Antimontrichlorid, Wismutnitrat und -chlorid usw.; (e) Chelate verschiedener Metalle, wie sie z.B. aus Acetylaceton, Benzoylaceton, Trifluoracetylaceton, Äthylacetoacetat, Salicylaldehyd, Cyclopentanon-2-carboxylat, Acetylacetonimin, Bis-acetylacetonalkylendiimin, Salicylaldehydimin usw., mit den verschiedenen Metallen, wie Be, Mg, Zn, Cd, Pb, Ti, Zr, Sn, As, Bi, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, oder Ionen, wie

MoO_2^{++} , UO_2^{++} usw., erhalten werden; (f) Alkoholate und Phenolate verschiedener Metalle, wie $\text{Ti}(\text{OR})_4$, $\text{Sn}(\text{OR})_4$, $\text{Sn}(\text{OR})_2$, $\text{Al}(\text{OR})_3$ usw., wobei R für Alkyl oder Aryl steht, und die Reaktionsprodukte von Alkoholaten mit Carbonsäuren, β -Diketonen und 2-(N,N-Dialkylamino)-alkanolen, wie z.B. die bekannten, durch diese oder äquivalente Verfahren erhaltenen Chelate von Titan; (g) Salze organischer Säuren mit verschiedenen Metallen, wie Alkali- oder Erdalkalimetalle, Al, Sn, Pb, Mn, Co, Ni und Cu, einschließlich z.B. von Natriumacetat, Kaliumlaurat, Calciumhexanoat, Stannoacetat, Stanno-octoat, Stannooleat, Bleioctoat, metallische Trockner, wie Mangan- oder Kobaltnaphthenat usw.; (h) organometallische Derivate von vierwertigem Zinn, drei- und fünfwertigem As, Sb und Bi, und Metallcarbonyle von Eisen und Kobalt.

Besonders zu erwähnende Organozinnverbindungen sind Dialkylzinn-salze von Carbonsäure, wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndi-laurat, Dibutylzinmaleat, Dilaurylzinndiacetat, Dioctylzinndi-acetat, Dibutylzinn-bis-(4-methylaminobenzoat), Dibutylzinn-bis-(6-methylaminocaproat) usw. Weiterhin kann auch ein Trialkylzinn-hydroxid, Dialkylzinnoxid, Dialkylzinndialkoxid oder Dialkylzinndi-chlorid verwendet werden. Solche Verbindungen umfassen z.B. Tri-methylzinnhydroxid, Tributylzinnhydroxid, Trioctylzinnhydroxid, Dibutylzinnoxid, Dioctylzinnoxid, Dilaurylzinnoxid, Dibutylzinn-bis-(isopropoxid), Dibutylzinn-bis-(2-dimethylaminopentylat), Dibutylzinndichlorid, Dioctylzinndichlorid usw.

Die tertiären Amine können als primäre Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion zwischen reaktionsfähigem Wasserstoff und Isocyanat oder als sekundäre Katalysatoren in Kombination mit einem oder mehreren der oben genannten Metallkatalysatoren verwendet werden. Metallkatalysatoren oder ihre Kombinationen können auch als Beschleuniger ohne Verwendung der Amine eingesetzt werden. Die Katalysatoren werden in geringen Mengen, z.B. von etwa 0,001-5 %, bezogen auf das Gewicht der Reaktionsmischung, verwendet.

Ist das gebildete Produkt ein Polyurethanschaum, dann erhält man dieses durch Verwendung einer geringen Menge eines Polyurethanblähmittels, wie Wasser, in der Reaktionsmischung (z.B. etwa 0,5-5 Gew.-% Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymer/Polyol-Präparates), oder durch Verwendung von Blähmitteln, die durch die exotherme Reaktion verdampft werden, oder durch eine Kombination beider Verfahren. Geeignete Polyurethanblähmittel umfassen halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Trichlormonofluormethan, Dichlordifluormethan, Dichlormonofluormethan, Dichlormethan, Trichlormethan, 1,1-Dichlor-1-fluoräthan, 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluormethan, Hexafluorcyclobutan, Octafluorcyclobutan usw. Eine weitere Klasse von Blähmitteln umfaßt thermische instabile Verbindungen, die beim Erhitzen Gase freisetzen, wie N,N'-Dimethyl-N,N'-dinitrosoterephthalamid usw. Das allgemein bevorzugte Verfahren zum Verschäumen zwecks Herstellung biegsamer Schäume besteht in der Verwendung von Wasser oder einer Kombination von Wasser plus einem Fluorkohlenstoffblähmittel, wie Trichlormonofluormethan. Die verwendete Blähmittelmenge variiert mit verschiedenen Faktoren, wie die im verschäumten Produkt gewünschte

Dichte.

Erfindungsgemäß können auch geringe Mengen, z.B. etwa 0,001-5,0 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Reaktionsmischung, eines Schaumstabilisators, wie ein "hydrolysierbares" Polysiloxan-Polyoxyalkylen-Blockmischpolymerisat (z.B. die in den US PSS 2 834 748 und 2 917 480 beschriebenen Blockmischpolymerisate) verwendet werden. Eine weitere geeignete Klasse von Schaumstabilisatoren sind die "nicht-hydrolysierbaren" Polysiloxan-Polyoxyalkylen-Blockmischpolymerisate (z.B. der US PSS 3 505 377, der US Patentanmeldung 888 067 vom 24.12.1969 und der GB PS 1 220 471). Diese letztgenannte Klasse von Mischpolymerisaten unterscheidet sich von den oben genannten Polysiloxan-Polyoxyalkylen-Blockmischpolymerisaten dadurch, daß der Polysiloxanteil an den Polyoxyalkylen-Teil durch direkte Kohlenstoff-Silicium-Bindungen und nicht durch Kohlenstoff-Sauerstoff-Silicium-Bindungen gebunden ist. Diese verschiedenen Polysiloxan-Polyoxyalkylen-Blockmischpolymerisate enthalten vorzugsweise 5-50 Gew.-% Polysiloxanpolymerisat, wobei der Rest aus Polyoxyalkylenpolymerisat besteht.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethane können mit Erfolg für verschiedene Zwecke verwendet werden. So erlaubt z.B. die vorliegende Erfindung die Herstellung von Polyurethanschäumen, die zweckmäßig auf dem Schaumplatten-("slab foam")-Gebiet verwendet werden. Weiter können die erfindungsgemäßen Polymer/Polyole zur Bildung von Polyurethanelastomeren verwendet werden, in welchen relativ niedrig molekulare Polyole zur Schaffung der erforderlichen Steifheit verwendet werden müssen. Ferner sind die erfindungsgemäßen Polymer/Polyole zur Bildung von Polyurethanprodukten geeignet, und zwar insbesondere für Zwecke, wo hohe last-

tragende Eigenschaften gefordert werden. Die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethane eignen sich für alle Zwecke, in welchen übliche Polyurethane verwendet werden, wie z.B. bei der Herstellung von Armstützen, Aufprallkissen, Matratzen und Automobilstoßstangen.

In der vorliegenden Anmeldung werden die folgenden Bezeichnungen verwendet:

A/MMA/S bedeutet das Gewichtsverhältnis von Acrylnitril zu Methylmethacrylat zu Styrol.

A/S oder A:S bedeutet das Gewichtsverhältnis von Acrylnitril zu Styrol.

/*
Alle Teile sind Gew.-Teile.

pli = pounds per linear inch,

Reststoffe bedeuten nicht umgesetzte Monomere.

TDI ist eine Mischung aus 80 % 2,4-Tolyldiisocyanat und 20 % 2,6-Tolyldiisocyanat.

TMSN ist Tetramethylsuccinonitril (ein Zersetzungsprodukt von VAZO-64).

VAZO-64 oder VAZO bedeutet 2,2'-Azo-bis-isobutyronitril.

TBP ist tert.-Butyl-per-2-äthylhexoat.

Alle Prozentsätze und Verhältnisse sind Gew.-% und Gewichtsverhältnisse. Die mit Zahlen versehenen Beispiele sind erfindungsgemäß, die mit Buchstaben versehenen Beispiele sind nicht erfindungsgemäße Vergleichsbeispiele. Die mit Buchstaben versehenen Polyole sind die niedriger molekularen Polyole, die mit Zahlen versehenen Polyole sind solche mit höherem Molekulargewicht.

/* Poly A = Polyacrylnitril; Poly S = Polystyrol

L.M.W. bedeutet niedrigeres Molekulargewicht, H.M.W. bedeutet höheres Molekulargewicht.

Die Polyolverhältnisse beruhen auf Gewichtsbasis und geben den Prozentsatz an niedrig molekularen Polyol zuerst und dann den Prozentsatz des hoch molekularen Polyols.

Die in den Tabellen der Beispiele angegebenen berechneten Hydroxylzahlen beruhen auf dem berechneten Gesamtpolymergehalt und der Hydroxylzahl des Grundpolyols.

Die Lichtdurchlässigkeitsdaten erhielt man durch Verwendung von Lichteiner Wellenlänge von 500 Millimicron, das Polymer/Polyol befand sich in 0,01-%iger Verdünnung in einem klaren Lösungsmittel

Polyol I = Polypropylenoxid-Polyäthylenoxid-Polyol, hergestellt aus Propylenoxid und Äthylenoxid und einer 80/20 Gewichtsmischung aus Sorbit und Glycerin mit einem theoretischen zahlenmäßigen durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 10800 und einer Hydroxylzahl von etwa 28. Die Alkylenoxideinheiten waren hauptsächlich in Blöcken anwesend, und die Endeinheiten waren praktisch alle Äthylenoxideinheiten, d.h. das Äthylenoxid wurde zum Abschließen ("cap") des Polyols verwendet. Das Polyol enthielt etwa 8 Gew.-% Äthylenoxideinheiten, bezogen auf das gesamte Polyolgewicht.

Polyol II = Polypropylenoxidtriol, hergestellt aus Propylenoxid und Glycerin mit einem theoretischen zahlenmäßigen durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 6000 und einer Hydroxylzahl von etwa 28,7.

Polyol III = Polypropylenoxid-Polyäthylenoxid-Triol, hergestellt aus Propylen- und Äthylenoxid und Glycerin mit einem theoretischen zahlenmäßigen durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 6000 und einer Hydroxylzahl von etwa 26,1. Die Alkylenoxideinheiten waren hauptsächlich in Blöcken anwesend, und die Endeinheiten waren praktisch alles Äthylenoxideinheiten, d.h. das Äthylenoxid wurde zum Abschließen des Triols verwendet. Bezogen auf sein Gesamtgewicht enthielt das Triol etwa 14 Gew.-% C_2H_4O .

Polyol A = Tripropylenglykol

Polyol B = Dipropylenglykol

Polyol C bis F = Polypropylenoxiddiole, hergestellt aus Propylenoxid und Dipropylenglykol mit einem theoretischen zahlenmäßigen durchschnittlichen Molekulargewicht und der Hydroxylzahl der folgenden Tabelle:

<u>Polyol</u>	<u>M.W.</u>	<u>OH Zahl</u>
C	400	254
D	700	150,5
E	1000	112,1
F	2000	55,95

Polyol G = Polypropylenoxidtriol, hergestellt aus Propylenoxid und Glycerin mit einem theoretischen zahlenmäßigen durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 3000 und einer Hydroxylzahl von etwa 55,4.

Polyol H = Polypropylenoxid-Polyäthylenoxid-Triol, hergestellt aus Propylenoxid, Äthylenoxid und Glycerin mit einem theoretischen zahlenmäßigen durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 3000 und einer Hydroxylzahl von 56,4. Praktisch alle Äthylenoxideinheiten befanden sich innen, d.h. nicht in Form von Endeinheiten. Bezogen auf sein Gesamtgewicht enthielt dieses Polyol etwa

709852/1162

8 Gew.-% C_2H_4O .

Polyol J = Polypropylenoxid-Polyäthylenoxid-Triol, hergestellt aus Propylenoxid, Äthylenoxid und Glycerin mit einem theoretischen zahlenmäßigen durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 3600 und einer Hydroxylzahl von etwa 46,7. Praktisch alle Äthylenoxid-einheiten befanden sich innen, d.h. nicht in Form von Endeinheiten. Bezogen auf sein Gesamtgewicht enthielt das Polyol etwa 14 Gew.-% C_2H_4O .

Polyol K = Polypropylenoxid-Polyäthylenoxid-Triol, hergestellt aus Propylenoxid, Äthylenoxid und Glycerin mit einem theoretischen zahlenmäßigen durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 2700 und einer Hydroxylzahl von etwa 62,14. Praktisch alle Äthylenoxid-einheiten befanden sich innen; das Polyol enthielt etwa 8 Gew.-% C_2H_4O , bezogen auf sein Gesamtgewicht.

Polyol L = Polypropylenoxid-Polyäthylenoxid-Triol, hergestellt aus Propylenoxid, Äthylenoxid und Glycerin mit einem theoretischen durchschnittlichen zahlenmäßigen Molekulargewicht von etwa 3400 und einer Hydroxylzahl von etwa 49. Praktisch alle Äthylenoxid-einheiten befanden sich innen als aufeinanderfolgende Blöcke; das Polyol enthielt 10 Gew.-% C_2H_4O , bezogen auf sein Gesamtgewicht.

Filtrierbarkeit

Die erfindungsgemäßen bevorzugten Präparate sind praktisch frei von Polymerteilchen mit einem Durchmesser über 30 Micron. Ein Präparat entspricht diesem Kriterium, wenn mehr als 99 Gew.-% desselben im folgenden Test nacheinander durch ein 150 mesh Sieb und ein 700 mesh Sieb passieren. Eine 470-g-Probe des Testpräparates wird zur Verringerung der Viskositätswirkung mit 940 g wasserfreiem Isopropanol verdünnt und die verdünnte Probe durch ein quadratisches 150 mesh Sieb von $15,5 \text{ cm}^2$ und dann durch ein ebenso ^{großes} / 700 mesh Sieb geleitet. (Die Siebe sind vor dem Test gereinigt, getrocknet und gewogen.) Dann werden sie zur Entfernung von jeglichem Polyol mit Isopropanol gewaschen, getrocknet und gewogen. Der Unterschied zwischen dem End- und Anfangssiebgewicht entspricht der nicht durch die Siebe gehenden Polymermenge. Das 150 mesh Sieb hat quadratische Maschen mit einer durchschnittlichen mesh Öffnung von 105 Micron und ist ein "Standard Tyler" quadratisches 150 mesh Sieb. Das 700 mesh Sieb besteht aus "Dutch twill" Gewebe mit durchschnittlichen mesh Öffnungen von 30 Micron und ist in Bulletin 46267-R der Ronningen-Petter Company, Kalamazoo, Mich., beschrieben.

Zentrifugierbare Feststoffe

Das Polymer/Polyol-Präparat wird etwa 24 Stunden bei etwa 43000 rpm und 1470 radialer Zentrifugalkraft "g" zentrifugiert. Dann wird das Zentrifugenrohr umgekehrt und 4 Stunden ablaufen gelassen. Der am Bodenrohr verbleibende, nicht-fließende Kuchen wird als Gew.-% des ursprünglichen Gewichtes des Testpräparates angegeben.

Klare Schicht vor dem Ausleeren

Das Polymer/Polyol-Präparat wird in ein kleines Testrohr gegeben und etwa 24 Stunden zentrifugiert. Danach wird die Flüssigkeit im Testrohr beobachtet und die Höhe der oberen klaren Schicht gemessen. Diese Höhe wird als Prozentsatz der Flüssigkeitshöhe im Testrohr angegeben.

B e i s p i e l 1 bis 37 und A bis F

Die Beispiele 1-37 und A-F wurden kontinuierlich in einem 550-ccm-Rührtankreaktor durchgeführt, der mit Prallplatten und einem bei 800 rpm betriebenen Rührer versehen war. Die Beschickungskomponenten wurden kontinuierlich nach Durchlauf durch einen eingeschalteten Mischer in den Reaktor gepumpt, um das vollständige Mischen der Beschickungskomponenten vor Eintritt in den Reaktor sicherzustellen. Die innere Reaktortemperatur wurde auf 1°C kontrolliert, indem man den Reaktor von außen geregelt erhitze oder kühlte. Das Produkt aus dem Reaktor floß durch eine Rückdruckregulierungsvorrichtung aus (diese wurde so eingestellt, daß sich im Reaktor ein Rückstand von 0,7 atü ergab). Dann floß das Produkt durch einen wassergekühlten rohrförmigen Wärmeaustauscher zu einem Aufnahmebehälter. Anteile des Rohproduktes wurden unter Vakuum bei 2 mm Druck und 120-130°C. zum Testen abgestrippt. Die Umwandlungen wurden aus der gaschromatographischen Analyse der Menge an nicht umgesetzten Monomeren bestimmt, die vor dem Abstrippen im Rohprodukt anwesend waren.

Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse der obigen Beispiele sind in den folgenden Tabelle I-VII aufgeführt.

Tabelle I

<u>Beispiel</u>	<u>1</u>	<u>2</u>
Polyolmischung	A/I	B/I
Verhältn. von N.M. zu H.M. Polyolen	80/20	80/20
Reaktionstemp.; °C.	125	123
Verweilzeit; min	12	12
VAZO in Beschick.; Gew.-%	0,5	0,5
Monomeres + VAZO in Beschick.; Gew.-%	20,08	20,35
A/S in Beschickung	78/22	78/22
Polyolbeschick.-geschw.; g/std	2284	2246
Beschick.geschw.v.Monom.+VAZO; g/std	574	574
Produktgewicht; g/std	2842	2808
Materialausgleich; %	99,44	99,57
restl.Acrylnitril; %	4,82	5,06
Styrol; %	0,33	0,30
TMSN; %	0,17	0,15
Umwandlungen; Acrylnitril; %	68,64	67,47
Styrol; %	92,39	93,16
kombiniert; %	73,86	73,12
Poly A im Prod.l.t.Berechn.; Gew.-%	11,06	11,04
Poly S " " " " ; Gew.-%	4,20	4,30
Polymer im Prod.l.t.Berechn.; Gew.-%	15,26	15,34
Produkteigenschaften		
Brookfield Visk.b. 25°C.; cps	257	400
berechn.Hydroxylzahl; mg KOH/g	400,65	571,33
Lichtdurchlässigkeit; %	62,5	57,5
Filtrationsbehinderung		
150 mesh Sieb; % Durchgang	100	100
Feststoffe auf Sieb; ppm	1	5
700 mesh Sieb; Zeit in sec	112	146
% Durchgang	100	100
Feststoffe auf Sieb; ppm	6	6
zentrifugb.Festst.; gestrippt; Gew.-%	11,14	13,78
klare Schicht vor Ausleeren; %	6	6

Acrylnitril und Styrol in einem Gewichtsverhältnis von 78/22 wurden mit VAZO zu einer 80/20 Gewichtsmischung aus 1,4-Butandiol und Polyol I zugefügt. In der Beschickung betrug die VAZO

2728284

- 32 -

Konzentration 0,5 Gew.-% und der Monomeren- plus VAZO-Gehalt 20,07 Gew.-% Die Beschickungsgeschwindigkeit der Polyolmischung betrug 2270 g/std, die der Monomeren- und VAZO-Beschickung 570 g/std. Das Produkt wurde mit einer Geschwindigkeit von 2836 g/std erhalten, der Materialausgleich betrug 99,86 %. Dieses Produkt setzte sich jedoch über Nacht in Schichten ab, was die Wirkung der Unverträglichkeit der Polyole zeigt.

709852/1162

Tabelle II

Beispiel	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
C/I	C/I	D/I	D/I	D/I	D/I	E/I	E/I	E/I	E/I	F/I	F/I	F/I
80/20	90/10	68/32	75/25	80/20	90/10	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20
Verh.v.NM zu HM	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125
Polyolen	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
Reaktionstem.; °C.	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.46	0.53	0.4	0.4	0.4
Verweilzeit; min	20.34	20.08	20.67	20.6	20.49	20.20	19.57	23.34	27.13	16.96	20.24	20.45
VAZO in Besch.Gw.-%	78/22	20.08	20.67	20.6	20.49	20.20	19.57	23.34	27.13	16.96	20.24	20.45
Monom.+VAZO in										50/50	50/50	40/60
Besch.; Gew.-%												
A/S in Besch.												
Polyolbesch.-												
geschwindigkeit; g/std	2256	2292	2218	2232	2238	2276	2236	2128	2036	2272	2199	2194
Monom.+VAZO Besch.-												
geschw.; g/std	576	576	578	579	577	576	544	648	758	464	558	564
Produkt-												
gewicht; g/std	2820	2860	2789	2811	2802	2840	2752	2744	2778	2724	2739	2748
Mater.ansgl.; g/std	99.58	99.72	99.75	100.0	99.52	99.58	98.99	98.85	99.43	99.56	99.35	99.62
restl.Acryl-												
nitril; %	3.14	3.07	2.36	2.53	2.58	2.64	2.60	2.54	2.47	1.53	1.74	1.45
Styrol; %	0.40	0.35	0.39	0.36	0.41	0.38	0.43	0.42	0.41	1.10	1.14	1.86
TMSN; %	0.19	0.16	0.21	0.20	0.20	0.19	0.14	0.16	0.18	0.18	0.18	0.23
Umwandlungen												
Acrylnitril; %	79.8	79.97	85.03	83.86	83.54	82.89	82.8	85.93	88.16	81.59	82.57	81.98
Styrol; %	90.88	91.90	91.23	91.86	90.72	91.27	89.92	91.76	93.03	86.77	88.58	84.59
komb.; %	82.23	82.59	86.40	85.62	85.12	84.74	84.37	87.21	89.23	84.18	85.58	83.55
Poly A im Prod	12.81	12.66	13.76	13.54	13.44	13.14	12.78	15.81	18.84	6.94	8.44	6.80
lt.Berechn; Gw.-%												
Poly S im Prod. lt.	4.11	4.10	4.16	4.18	4.11	4.08	3.91	4.76	5.60	7.37	9.05	10.53
Berechn.; Gew.-%												
Polymer im Prod.	16.92	16.76	17.92	17.72	17.55	17.22	16.69	20.57	24.44	14.31	17.49	17.33
lt. Berechn.; Gew.-%												

2728286

Tabelle II Fortsetzung

Beispiel	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Produkteigenschaften												

Visko. (Brookfield)

bei 25°C.: cps

280 207 620 512 413 330 476 588 652 772 844 852

berechn. Hydroxyl-

zahl; mgKOH/g

173.73 192.75 91.76 98.95 104.14 114.57 79.64 75.93 72.23 43.42 41.80 41.99

Lichtdurchlässig-

keit; %

63.3 58.5 70.0 69.8 66.0 58.70 63.8 62.3 61.0 47.0 46.2 41.8

Filterbehinderung

150 mesh Sieb

% Durchgang

Feststoffe auf

Sieb; ppm

700 mesh Sieb

Zeit; sec

% Durchgang

Feststoffe auf

Sieb; ppm

zentrifugierb.

Feststoffe; gestrippt

Gew.-%

klare Schicht vor

Ausleeren; %

14 8 12 0 7 3 19 40 10 3 3 2

12.67 2.42 3.62 5.12 16.74 5.55 5.50 7.75 4.85 10.15 13.70

4.85 4 4 2 14 4 4 4 1 3 5

2728284

- 35 -

709852/1162

Tabelle III

Beispiel	A	15	16	17	18	19	B	20	21	C	D	22	23
Polyolmisch.	G	G/II	G/I	H/III	H/III	G/III	G	G/III	G/III	G/III	G/III	G/I	G/I
Verh.v. NM zu HM													
Polyolen	100/0	85/15	80/20	85/15	100/0	85/15	85/15	85/15	85/15	85/15	85/15	80/20	80/20
Reakt.temp.: °C.	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125
Verweilzeit; min	51	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
VAZO in Besch.; Gew.-%	0.4	0.4	0.4	0.4	0.58	0.4	0.55	0.55	0.61	0.50	0.50	0.5	0.5
Monom.+VAZO in													
Besch.; Gew.-%	22.65	23.26	23.37	34.29	34.29	38.36	36.42	36.19	40.60	42.09	46.06	20.66	20.36
A/S in Besch.	100/0	100/0	100/0	78/22	78/22	70/30	78/22	78/22	78/22	78/22	78/22	40/60	33.2/66.8
Polyolbesch.geschw.													
g/std	2144	2111	2102	1828	1133	1784	1768	1784	1084	1073	972	2200	2200
Monomer + VAZO Besch.													
geschwind.; g/std	628	640	641	954	705	1028	1013	1012	741	780	830	573	565
Produktgewicht;													
g/std	2769	2743	2736	2750	1825	2796	2768	2776	1815	1850	1710	2760	2756
Mater.ausgl.; %	99.89	99.70	99.74	98.85	99.29	99.43	100.18	99.28	99.45	99.84	94.89	99.53	99.30
restl. Acryl-													
nitril; %	2.89	4.19	3.80	2.62	1.89	2.41	2.29	2.15	1.58	2.27		1.09	1.05
Styrol; %	---	---	---	0.40	0.24	0.46	0.35	0.28	0.21	0.32		1.14	2.25
TMSN; %	0.17	0.15	0.15	0.17	0.23	0.17	0.24	0.24	0.23	0.21		0.20	0.23
Umwandlungen													
Acrylnitril; %	87.0	81.73	83.5	90.20	93.63	90.53	91.85	92.32	94.97	93.01	Reaktor	86.54	84.18
Styrol; %	---	---	---	94.70	97.13	95.78	95.58	96.45	97.63	96.50	verst.-	90.62	83.17
kombiniert; %	87.0	81.73	83.5	91.19	94.40	92.10	92.67	93.23	95.55	93.78	Versuch	88.99	83.50
PolyA im Prod.lt.	20.01	19.51	19.94	24.59	28.20	23.59	26.41	26.32	30.20	31.0	beendet	7.14	5.75
Berechn.; Gew.-%	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Poly S im Prod. lt.	---	---	---	7.20	8.25	10.70	7.75	7.75	8.76	9.07		11.21	11.47
Berechn.; Gew.-%	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---		---	---
Polyol im Prod.	20.01	19.51	19.94	31.87	36.45	34.29	34.16	34.07	38.96	40.07		18.35	17.22
lt.Berechn.; Gew.-%	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---		---	---

709852/1162

Tabelle III Fortsetzung

<u>Beispiel</u>	<u>A</u>	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>	<u>18</u>	<u>19</u>	<u>B</u>	<u>20</u>	<u>21</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>22</u>	<u>23</u>
Produkteigenschaften													
Brookfield Viak.	2004	2320	2780	2428	3200	3000	3532	2580	4430	6040		1264	1280
b. 25°C.; cps													
berechn. Hydroxyl-													
zahl;	45	41.5	40.34	35.56	33.17	33.85	36.60	33.96	31.45	30.87		41.16	41.73
mg KOH/g													
Lichtdurch-	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---		40.0	50.0
lässigkeit; %													
Filterbehinderung													
150 mesh Sieb	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		100	100
% Durchgang													
Feststoffe auf	20	4	9	8	6	6	4	20	10	14		8	3
Sieb; ppm													
700 mesh Sieb													
Zeit; sec	>1200	182	240	156	160	650	600	174	600	300		217	243
% Durchgang	75.5	100	100	100	100	100	62.12	100	48.94	8		100	100
Feststoffe auf													
Sieb; ppm	28	10	12	8	8	18	28	10	30	188		3	9
zentrifugierbare													
Feststoffe, gestrippt													
Gew.-%	19.44	15.71	22.28	5.27	5.94	8.39	8.07	5.10	8.24	17.37		6.25	14.01
klare Schicht vor													
Ausleeren; %	6	4	4	2	2	2	2	2	2	2		2	2

2728284

- 35 -

<u>Beispiel</u>	<u>24</u>	<u>25</u>	<u>26</u>
Polyolmischung	I/II	I/II	I/III
Verhältnis von NM zu HM Polyolen; Gew.-%	85/15	85/15	85/15
Reaktionstemperatur; °C.	125	125	125
Monom. + VAZO in Beschick.; Gew.-%	20.18	23.1	20.2
A/S in Beschick.; Gew.-%	40/60	40/60	40/60
Polymer im Prod. lt. Berechn; Gew.-%	17.34	20.29	17.36
Brookfield Viskos. bei 25°C.; cps	1460	1816	1620
zentrifugierb. Feststoffe, gestrippt; Gew.-%	10.06	14.72	10.14
Filtrierbehinderung			
150 mesh Sieb; % Durchgang	100	100	100
700 mesh Sieb; % Durchgang	100	100	100

Beispiel 27 bis 30

In diesen Beispielen wurde eine Polyolmischung aus 85 Gew.-% Polyol K und 15 Gew.-% Polyol III verwendet. Die Reaktionstemperatur betrug 125°C. und die Verweilzeit 12 Minuten. Die übrigen Bedingungen und Verfahren sind in der folgenden Tabelle V aufgeführt und die allgemeinen Verfahrens in den obigen Beispielen beschrieben.

Tabelle V

Beispiel

VAZO in Beschickung; Gew.-%
 Monomeres + VAZO in Beschickung; Gew.-%
 A/S in Beschickung
 Polyolbeschickungsgeschwindigkeit; g/std
 Monom. + VAZO Beschick.-geschwindigkeit; g/std
 Produktgewicht; g/std
 Materialausgleich; %
 restliches Acrylnitril; %
 Styrol; %
 TMSN; %
 Umwandlungen; Acrylnitril; %
 Styrol; %
 kombiniert; %
 Poly A im Produkt lt. Berechn.; Gew.-%
 Poly S im Produkt lt. Berechn.; Gew.-%
 Polymer im Produkt lt. Berechn.; Gew.-%
 Produkteigenschaften
 Brookfield Viskosität bei 25°C.; cps
 berechn. Hydroxylzahl; mg KOH/g
 Lichtdurchlässigkeit; %
 Filtrierbehinderung
 150 mesh Sieb; % Durchgang
 Feststoffe auf Sieb; ppm
 700 mesh Sieb; Zeit, sec
 % Durchgang
 Feststoffe auf Sieb; ppm
 zentrifugierb. Feststoffe, gestrippt; Gew.-%
 klare Schicht vor Ausleeren; %

27	28	29	30
0.4	0.43	0.45	0.43
32.51	34.65	36.51	35.06
78/22	78/22	78/22	70/30
1877	1833	1772	1815
904	972	1019	980
2776	2794	2783	2791
99.82	99.61	99.71	99.86
2.79	2.67	2.63	2.45
0.37	0.36	0.35	0.45
0.17	0.17	0.21	0.20
88.88	90.04	90.68	89.91
94.77	95.23	95.60	95.67
90.17	91.18	91.76	91.67
22.99	24.89	26.30	22.45
6.91	7.43	7.82	10.24
29.90	32.32	34.12	32.69
2080	2464	2840	2580
40.01	38.63	37.60	38.42
---	57	57	54
100	100	100	100
29	27	11	16
198	192	194	191
100	100	100	100
6	9	31	6
6.11	7.19	8.71	11.14
4	2	2	4

43:

2728284

Tabelle VI

Beispiel
 Polymischung
 Verhältn.v. NM zu HM Polyolen
 Reaktionstemp.: °C.
 Verweilzeit; min
 VAZO in Beschik.; Gew.-%
 Monom. + VAZO in Bewchick.; Gew.-%
 A/S in Beschickung
 Polyolbeschick.-geschw.: g/std
 Monom. + VAZO Beschick.-geschw.: g/std
 Produktgewicht; g/std
 Materialausgleich; %
 restl. Acrylnitril; %
 Styrol; %
 TMSH; %
 Umwandlungen; Acrylnitril; %
 Styrol; %
 kombiniert; %
 Poly A im Produkt lt. Berechn; Gew.-%
 Poly S im Produkt lt. Berechn.; Gew.-%
 Polymer im Produkt lt. Berechn.; Gew.-%
 Produkteigenschaften
 Brookfield Visk. bei 25°C.; cpm
 berechn.Hydroxylzahl; mg KOH/g
 Lichtdurchlässigkeit; %
 Filtrierbehinderung
 150 mesh Sieb; % Durchgang
 Feststoffe auf Sieb; ppm
 700 mesh Sieb; Zeit, sec
 % Durchgang
 Feststoffe auf Sieb; ppm
 zentrifugierb. Feststoffe, gestrippt; Gew.-%
 klare Schicht vor Ausleeren; %

E J	31 J/I	32 J/I	33 J/I	34 J/I	35 J/I
100/0	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20
100	125	123	120	120	120
12	12	12	12	12	12
1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
21.64	21.21	21.58	21.70	20.86	21.53
30/70	30/70	25/75	20/80	30/70	25/75
2220	2194	2180	2165	2216	2200
613	590	600	600	584	603
---	2768	2770	2753	2795	2772
	99.5	99.64	99.56	99.82	98.89
Versuch	1.02	0.97	1.03	1.11	1.14
nicht be-	2.23	3.43	5.53	2.36	3.67
endet;	0.61	0.62	0.62	0.61	0.63
Reaktor	83.01	80.92	74.84	81.14	77.46
verstopft	84.08	77.51	66.22	82.82	76.04
	83.76	78.37	67.94	82.31	76.45
	5.13	4.29	3.27	4.94	4.12
	12.13	12.34	11.56	11.78	12.11
	17.26	16.63	14.83	16.72	16.23
	1508	1560	1496	2072	1344
	35.8	36.07	36.85	36.03	36.25
	41	47	---	---	---
	100	100	100	100	100
	16	19	22	22	51
	350	600	400	1200	600
	14.33	23.5	0.33	36.03	9.93
	181	81	201,969	265	330
	8.99	17.23	30.91	20.76	16.7
	0	6	76	2	6

2728284

709852/1162

Tabelle VII

Beispiel

Polyolmischung
Verhältn. von NM zu HM Polyolen
Reaktionstemp.: °C.
Verweilzeit; min
VAZO 'in Beschick.; Gew.-%
Monom. + VAZO in Beschick.; Gew.-%
A/MMA/S
Polyolbeschick.-geschw.; g/std
Monom. + VAZO Beschick.-geschw.; g/std
Produktgewicht; g/std
Materialausgleich; %
restl. Acrylnitril; %
MMA; %
Styrol;
TMSN; %
Umwandlungen; Acrylnitril; %
MMA; %
Styrol; %
kombiniert; %
Poly A im Produkt lt. Berechn; Gew.-%
Poly MMA im Produkt lt. Berechn; Gew.-%
Poly S im Produkt lt. Berechn; Gew.-%
Polymer im Produkt lt. Berechn; Gew.-%

<u>F</u>	<u>36</u>	<u>37</u>
I	1/1	1/1
100/0	80/20	80/20
115	115	115
12	12	12
1.3	1.3	1.51
20.865	21.48	24.71
25/25/50	25/25/50	5/16/77
2306	2204	2108
608	608	692
	2808	2792
	99.86	99.7
	1.47	1.55
Versuch	1.52	1.68
nicht beendet	1.99	2.03
Reaktor	0.38	0.42
verstopft	71.08	73.36
	70.1	71.12
	80.42	82.55
	75.5	77.44
	3.8	4.49
	3.74	4.36
	8.6	10.12
	16.14	18.97

Tabelle VII FortsetzungBeispiel

Produkteigenschaften

Brookfield Viskos. bei 25°C.; cps
 berechn. Hydroxylzahl; mg KOH/g
 Filtrierbehinderung

150 mesh Sieb; % Durchgang

700 mesh Sieb; Zeit, sec
 % Durchgang

Feststoffe auf Sieb; ppm

zentrifugierb. Feststoffe, gestrippt; Gew.-%
 klare Schicht vor Ausleeren; %

<u>F</u>	<u>36</u>	<u>37</u>
Versuch	100	100
nicht beendet	15	22
Reaktor	300	300
verstopft	4.47	4.68
	1047	4.68
	14.12	15.89
	0	0

709852/1162

Beispiele 38 bis 48

In diesen Beispielen wurden die in Beispiel 17 und 24 bis 29 hergestellten Polymer/Polyole mit anderen, durch "PP" und eine Zahl identifizierten Polymer/Polyolen verglichen; diese waren:

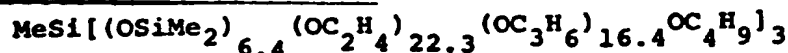
pp-1 = Dispersion aus einem 50/50 Acrylnitril/Styrol-Mischpolymerisat mit 18 % Mischpolymerisatgehalt, hergestellt in Polyol J unter Verwendung von VAZO Katalysator mit einer Hydroxylzahl von 36,9 mg KOH/g.

pp-2 = Dispersion aus 72 % Acrylnitril und 28 % Styrol mit 27,2 % Mischpolymerisatgehalt, mischpolymerisiert in Polyol L unter Verwendung von VAZO mit einer Hydroxylzahl von 36,7 mg KOH/g und einer Viskosität bei 25°C. von 2854 cps.

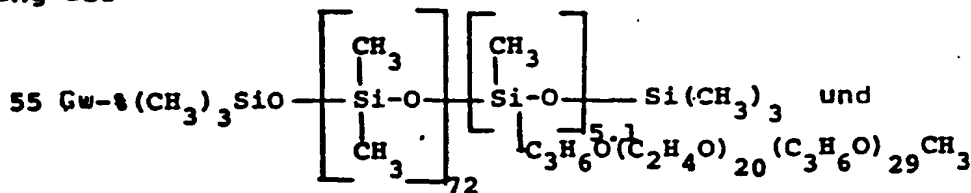
pp-3 = Dispersion aus 78 % Acrylnitril und 22 % Styrol mit 32,9 % Mischpolymerisatgehalt, mischpolymerisiert in Polyol H unter Verwendung von TBPO mit einer Hydroxylzahl von 37,5 mg KOH/g.

Aminkatalysator = Eine Lösung aus 70 Gew.-% Bis-(2-dimethylamino-äthyl)-äther und 30 Gew.-% Dipropylenglykol.

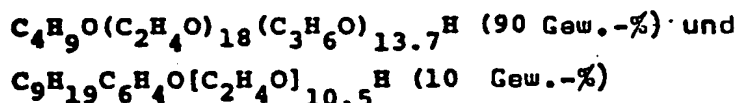
TDI = Mischung aus 80 Gew.-% 2,4-Tolylendiisocyanat und 20 Gew.-% 2,6-Tolylendiisocyanat.

Silicon-oberflächenaktives Mittel ISilicon-oberflächenaktives Mittel II

Mischung aus



45 Gew.-% einer Mischung aus



709852/1162

In den folgenden Beispielen wurden die folgenden Testverfahren angewendet:

Eindruckbelastungsverbiegung
("indentation Load Deflection")
= ILD

ASTM D1564-69

bleibende Verformung

"

Zugfestigkeit

"

Dehnung

"

Reißwiderstand (Reißfestigkeit)

"

Luftporösität

Eine Schaumprobe von 1,25 cm Dicke wurde zwischen zwei Stücken eines geflanschten Kunststoffrohres von 6,25 cm innerem Durchmesser zusammengedrückt. Dann wird dieses Gebilde eine Komponente in einem Luftfließsystem. Die Luft tritt mit kontrollierter Geschwindigkeit ein Rohrende, fließt durch die Schaumprobe und tritt durch eine Verengung am hinteren Ende des Gebildes aus. Der Druckabfall über den Schaum aufgrund der verengten Luftpassage wird mit einem geneigten, geschlossenen Monometer gemessen. Ein Monometerende ist an die stromaufwärts liegende Schaumseite angeschlossen, das andere Ende ist an die stromabwärts liegende Seite angeschlossen. Der Luftfluß an der stromaufwärts liegenden Seite wird so eingestellt, daß ein Differentialdruck von 2,54 mm Wasser über die Probe aufrechterhalten wird. Die Luftporösität des Schaumes wird ausgedrückt als Einheiten an Luftfluß pro Flächeneinheit der Probe, nämlich in cubic feet/min/ft.².

Es wurden niedrig dichte biegsame Polyurethanschäume aus den erfindungsgemäß hergestellten Polymer/Polyolen von Beispiel 17 und 24-29 und, für Vergleichszwecke, aus nicht erfindungsgemäß hergestellten Polymer/Polyolen hergestellt. Die Schaumformulie-

rungen sind in den Tabellen VIII, X und XI aufgeführt, wobei die Mengen in Gew.-Teilen angegeben sind.

Die Schaumformulierungen wurden nach dem folgenden Verfahren in Polyurethanschäume umgewandelt. Das oberflächenaktive Mittel, das Polymer/Polyol und TDI wurden in einen mit Prallplatten versehenen 8-l-Becher aus rostfreiem Stahl eingewogen und 60 Sekunden bei 2000 rpm mit zwei 6,25 cm 6-flügeligen Turbinenrührern (in einem Abstand von 6,25 cm an der Schaftbasis) gemischt. Das Rühren wurde 15 Sekunden zwecks Entgasen unterbrochen und weitere 5 Sekunden fortgesetzt. Nach Zugabe von Wasser und Aminkatalysatormischung wurde weitere 5 Sekunden gemischt. Dann wurde Stannooctoat zugefügt und weitere 5 Sekunden gemischt. Die verschäumende Mischung wurde in eine mit Papier ausgekleidete Schachtel von 60 x 60 x 50 cm gegossen und die Schaumaufsteigzeit festgestellt. Der Schaum wurde über Nacht bei Zimmertemperatur aushärten gelassen. Es wurden die physikalischen Eigenschaften des Schaumes an einer 12 cm Probe gemessen, die vom Boden der oberen Hälfte des Schaumkissens entnommen worden war.

Die physikalischen Eigenschaften der Schäume wurden bestimmt und sind in den Tabellen IX, X und XI aufgeführt.

Tabelle VIII

<u>Beispiel</u>	<u>G</u>	<u>38</u>	<u>39</u>	<u>40</u>	<u>41</u>	<u>42</u>
Polymer/polyol:						
PP-1 Beispiel 24	100	100	100	100	100	100
" 25	-	17.34	17.34	20.29	20.29	17.36
" 26	100%	85%	85%	85%	85%	85%
Feststoffe		15%	15%	15%	15%	15%
Polyol I						
Polyol II						
Polyol III						
Wasser	3.5					
Aminkatalysator	0.10					
Stannooctoat	0.20					
ob.fl.akt.Siliconmit.I	1.0					
TDI	41.5					
Index	105					
Aufsteigzeit; sec	113					
Bemerkungen:	OK	äußerliches Spalten	OK	keine Bläschenbildung	OK	OK

709852/1162

50-

2728284

Tabelle IX

<u>Beispiel</u>	<u>G</u>	<u>39</u>	<u>41</u>	<u>42</u>
Physikalische Eigenschaften				
Dichte; pcf	1.76	1.73	1.77	1.77
Luftporosität; $\text{ft}^3/\text{min}/\text{ft}^2$	86.1	74.2	79.6	87.3
Rückprallfähigkeit; % "ball rebound"	42	42	39	42
<u>ILD (lbs/50 in²)</u>				
25 %	55.5	55.5	62.0	58.3
65 %	110.5	104.0	114.8	106.8
25 % Erholung; %	61.6	59.3	57.7	58.7
Belastungsverhältnis	1.99	1.87	1.85	1.83
Zugfestigkeit; psi	18.0	18.2	20.0	18.8
Dehnung; %	128	144	134	133
Reißfestigkeit; pli	2.50	2.45	2.66	2.89
90 % bleibende Verformung; Cd; %	5.6	6.2	6.8	6.1

709852/1162

2728284

- 54 -

Tabelle X

<u>Beispiel</u>	<u>H</u>	<u>I</u>	<u>J</u>	<u>43</u>	<u>44</u>
Polymer/Polyol					
PP-2	100	-	-	-	-
PP-3	-	100	100	-	-
Beispiel 17	-	-	-	100	100
Wasser	4.0				
Aminkatalysator	0.10				
Stannooctoat	0.30	0.25	0.30	0.30	0.325
ob.fl.akt. Silliconmittel I	1.0				
TOI (107 Index)	47.4	47.5	47.5	46.8	46.8
Schaumaufsteigzeit; sec	75	114	101	80	74
<u>physikalische Eigenschaften</u>					
Dichte; pcf	1.49	1.54	1.57	1.50	1.51
Luftporosität; ft ³ /min/ft ²	21.4	50.0	19.8	10.7	6.6
Rückprallfähigkeit; % "ball rebound"	26	23	24	26	22
<u>ILD(lbs/50 in²)</u>					
25 %	89.8	91.3	96.0	93.8	92.0
65 %	167.5	170.0	187.5	170.3	171.0
25 % Erholung; %	48.7	46.2	46.0	45.4	46.3
Belastungsverhältnis	1.87	1.86	1.95	1.82	1.86

709852/1162

2728284

-52-
48 -

Tabelle X Fortsetzung

<u>Beispiel</u>	<u>H</u>	<u>I</u>	<u>J</u>	<u>43</u>	<u>44</u>
Zugfestigkeitstypel	20.8	23.1	23.0	22.6	22.8
Dehnung: %	88	87	77	87	90
Reißfestigkeit: pll	2.00	2.05	2.60	2.26	2.31
bleibende Verformung: C ₁ %					
50 %	13.4	-	31.2	17.3	19.1
75 %	16.0	7	39.0	45.2	41.2
90 %	66.8	59.0	78.0	82.2	85.6

709852/1162

2728284

-53-

49

Tabelle XI

<u>Beispiel</u>	<u>K</u>	<u>45</u>	<u>46</u>	<u>47</u>	<u>48</u>
<u>Polymer/Polyol</u>					
PP-2	100	100	100	100	100
Beispiel 17					
"					
"					
"					
Wasser	4.0				
Aminkatalysator	0.10				
Stannooctoat	0.275				
ob.fl.akt. Silicomittel II	1.0				
TDI (107 Index)	47.4	47.3	48.0	47.7	47.5
<u>Polymer/Polyol</u>					
Polyol J	100%				
" H		85%			
" K			85%		
" III		15%	15%		
Feststoffgehalt, %	27.2	31.9	29.9	32.3	34.1
Aufsteigzeit, sec	65	66	68	65	64
<u>physikalische Eigenschaften</u>					
Dichte, pcf	1.41	1.44	1.42	1.44	1.41
Luftporosität, ft ³ /min/ft ²	25.0	14.4	4.2	8.8	3.5
Rückprallfähigkeit, % "ball rebound"	29	27	24	27	22

709852/1162

2728284

- 45 -
B6

Tabelle XI Fortsetzung

<u>Beispiel</u>	<u>K</u>	<u>45</u>	<u>46</u>	<u>47</u>	<u>48</u>
<u>ILD (lbs/50 in²)</u>					
25 %	87.5	90.1	86.5	98.8	99.8
65 %	157.8	160.8	152.0	172.5	177.0
25 % Erholung; %	49.9	46.3	48.7	46.0	44.9
Belastungsverhältnis	1.80	1.78	1.76	1.75	1.77
Zugfestigkeit; psi	20.2	21.4	23.4	23.7	25.5
Dehnung; %	85	75	95	82	86
Reißfestigkeit; pli	2.35	2.45	2.57	2.28	2.69
90 % bleibende Verformung; C _D ; %	59.9	71.8	62.2	68.4	78.0

709852/1162

2728284

- 55 -

Die Daten von Tabelle X zeigen, daß die erfindungsgemäßen Polymer/Polyole zur Herstellung biegsamer Schäume mit höheren Lasttragenden Eigenschaften, die als Teppichunterlage, oder fester Polyurethanelastomere mit höherem Modul zur Verwendung in der Automobilindustrie verwendet werden können. Weiter sind die biegsamen, aus Polymer/Polyolen mit niedrigeren Verhältnissen von Acrylnitril zu Styrol hergestellten Schäume relativ nicht-verfärbend und haben gleichzeitig eine höhere Last tragende Kapazität, wie aus den Daten der Tabellen VIII und IX hervorgeht. Dabei wäre zu erwarten gewesen, daß die Zugabe von 15 % eines hoch molekularen Polyols in der Schaumformulierung die Last tragenden Eigenschaften des Schaumes um möglicherweise 10 % verringern würde. Dagegen zeigen die Daten der Schaumauswertung gemäß den Tabellen VIII, IX und X, daß in unerwarteter Weise kein Verlust der Last tragenden Schaumeigenschaften eintritt.

B e i s p i e l 49 bis 93 und L bis 0

Die Beispiele 49-93 und L-0 erfolgten kontinuierlich in einem kontinuierlichen Rührtankreaktor, der mit Prallplatten und einem gewöhnlich bei 800 rpm betriebenen Rührer versehen war. Die Beschickungskomponenten wurden zur kontinuierlichen Reaktion eingepumpt, nachdem sie einen zwischengeschalteten Mischer durchlaufen hatten, um ein vollständiges Mischen der Beschickungskomponenten vor Eintritt in den Reaktor zu gewährleisten. Die innere Reaktionstemperatur wurde auf 1°C. durch Anlegen von geregelter Erhitzen oder Kühlen auf die Außenseite des Reaktor kontrolliert. Das Produkt aus dem Reaktor floß durch eine Rückdruckregulierungsvorrichtung, aus (diese war so eingestellt, daß sich ein Rückdruck von 0,7 atü im Reaktor ergab). Dann floß das Produkt

durch einen wassergekühlten rohrförmigen Wärmeaustauscher zum Produktaufnahmebehälter. Teile des Rohproduktes wurden bei 2 mm Druck und 120-130°C. zum Testen vakuumgestrippt. Die Umwandlungen wurden aus der gaschromatographischen Analyse der im Rohprodukt vor dem Strippen anwesenden Menge an nicht umgesetzten Monomeren bestimmt.

Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse dieser Beispiele sind in den folgenden Tabelle XII bis XIX aufgeführt. Die verwendeten Polyole wurden oben identifiziert. Es wurden noch die folgenden Polyole verwendet:

Polyol IV = Polypropylenoxid-Polyäthylenoxid-Polyol, hergestellt aus Propylenoxid und Äthylenoxid sowie Sorbit mit einem theoretischen zahlenmäßigen durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 12 000 und einer Hydroxylzahl von etwa 27,87. Die Alkylenoxideinheiten lagen hauptsächlich in Blöcken vor, und die Endeinheiten waren praktisch alles Äthylenoxideinheiten, d.h. diese wurden zum Abschließen des Polyols verwendet. Das Polyol enthielt etwa 8,6 Gew.-% Äthylenoxideinheiten, bezogen auf das gesamte Polyolgewicht.

Polyol V = Polyol, hergestellt aus 65 Gew.-% Propylenoxid und 35 Gew.-% Äthylenoxid sowie Sorbit mit einem theoretischen zahlenmäßigen durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 10 300 und einer Hydroxylzahl von etwa 27,77. Die Alkylenoxideinheiten lagen hauptsächlich in Blöcken vor, und die Endeinheiten waren praktisch alles Äthylenoxideinheiten, d.h. 15 Gew.-% des Äthylenoxids wurden zum Abschließen des Triols verwendet. Das Polyol enthielt etwa 44 Gew.-% Äthylenoxideinheiten, bezogen auf das gesamte Produktgewicht.

Tabelle XII

Beispiel	L I	49 G/I	50 G/I	51 G/I	52 G/I	M G/I	N G
Polymischung	0/100	60/40	80/20	90/10	94/6	98/2	100/0
Verhältn. von NM zu PM Polyolen	125	125	125	125	125	125	125
Reaktionstemperatur; °C.	20	12	12	12	12	12	12
Verweilzeit; min	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
VAZO in Beschick.; Gew.-%	20.66	20.19	20.35	20.59	20.10	20.06	20.57
Monom. + VAZO in Beschick.; Gew.-%	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50
A/S in Beschickung	1344	2206	2208	2206	2210	2216	2216
Polyolbeschick.geschw.; g/std	350	558	564	572	556	556	574
Monom. + VAZO Beschick.-geschw.; g/std	1688	2738	2762	2776	2756	2768	2778
Produktgewicht; g/std	99.6	99.06	99.84	99.73	99.64	99.85	99.57
Materialausgleich; %	1.14	1.43	1.41	1.46	1.50	1.50	1.51
restl. Acrylnitril; %	0.675	0.907	1.02	1.06	1.04	1.07	1.13
Styrol; %	0.226	0.259	0.21	0.22	0.23	0.22	0.27
TMSN; %	88.73	85.62	85.85	85.47	84.76	84.69	85.02
Umwandlungen; Acrylnitril;	93.33	90.88	89.76	89.46	89.43	89.08	88.79
Styrol; %	91.03	88.25	87.80	87.46	87.09	86.88	86.90
kombiniert; %	9.11	8.63	8.74	8.81	8.53	8.51	8.76
Poly A im Prod. lt. Berechn.; Gew.-%	9.58	9.17	9.13	9.22	9.00	8.95	9.15
Poly S im Prod. lt. Berechn.; Gew.-%	18.69	17.80	17.87	18.03	17.53	17.46	17.91
Polymer im Prod. lt. Berechn.; Gew.-%							
Produkteigenschaften							
Brookfield-Viskosität bei 25°C.; cps	2880	1440	1184	1112	1012	1036	1040
berechn. Hydroxylzahl;							
mg KOH/g	24.13	37.22	41.47	43.52	44.64	45.54	45.72
Lichtdurchlässigkeit; %	58.4	51.2	47.8	46.8	46.0	46.5	47.0
Filterbehinderung							
150 mesh Sieb; % Durchgang	100	100	100	100	100	100	100
700 mesh Sieb; % Durchgang	7	4	4	7	11	4	5
Feststoffe auf Sieb; ppm	304	246	178	180	216	184	190
zeit, sec	100	100	100	100	100	100	100
zentrifugierb. Feststoffe auf Sieb; ppm	9	22	8	10	33	12	6
klare Schicht vor Ausleeren; %	2.25	2.75	4.31	5.60	7.03	9.27	10.38
	2	2	1	2	4	4	4

ORIGINAL INSPECTED

Tabelle XIIIBeispiel

	<u>0</u>	<u>53</u>
Polyolmischung	E	E/III
Verhält. von NM zu HM Polyolen	100/0	90/10
Reaktionstemperatur; °C.	125	125
Verweilzeit; min	12	12
VAZO in Beschickung; Gew.-%	1.2	1.2
Monom. + VAZO in Beschick; Gew.-%	22.89	22.43
A/S in Beschickung	100/0	100/0
Polyolbeschick.-geschwindigk.; g/std	2142	2158
Monom. + VAZO Beschick.-geschw.; g/std	636	624
Produktgewicht; g/std	2740	2774
Materialausgleich	98.63	99.71
restl. Acrylnitril; %	3.56	2.78
Styrol; %	-	-
TMSN; %	0.50	0.49
Umwandlungen; Acrylnitril; %	83.79	86.93
Styrol; %	-	-
kombiniert; %	83.79	86.93
Poly A im Prod.laut Berechn.; Gew.-%	18.82	18.99
Poly S im Prod.laut Berechn.; Gew.-%	-	-
Polymer im Produkt laut Berechn.; Gew.-%	18.82	18.99
<u>Produkteigenschaften</u>		
Brookfield Viskosität bei 25°C.; cps	800	1172
berech. Hydroxylzahl; mg KOH/g	91.40	81.15
Lichtdurchlässigkeit; %	-	72.8
<u>Filterbehinderung</u>		
150 mesh Sieb; % Durchgang	100	100
Feststoffe auf Sieb; ppm	296	11
700 mesh Sieb; Zeit, sec	900	150
% Durchgang	36.5	100
Feststoffe auf Sieb; ppm	533	7
zentrifugierb. Feststoffe, gestrippt; Gew.-%	57.98	20.36
klare Schicht vor Ausleeren; %	46	4

709852/1162

ORIGINAL INSPECTED

Tabelle XIV

Beispiel
 Polymermischung
 Verhältn. von NM zu HM Polyolen
 Reaktionstemperatur; °C.
 Verweilzeit; min
 VAZO in Beschickung; Gew.-%
 Monom. + VAZO Bein Beschick; Gew.-%
 A/S in Beschickung
 Polyolbeschick.-geschw.; g/std
 Monom + VAZO Beschick.-geschw.; g/std
 Produktgewicht; g/std
 Materialausgleich; %
 restl. Acrylnitril; %
 Styrol; %
 TMSN; %
 Umwandlungen; Acrylnitril; %
 Styrol; %
 kombiniert; %
 Poly A im Prod. lt. Berechn.; Gew.-%
 Poly S im Prod. lt. Berechn.; Gew.-%
 Polymer im Prod. lt. Berechn.; Gew.-%
 Produktelgenschaften
 Brookfield Viskosität bei 25°C.; cps
 berech. Hydroxylzahl; mg KOH/g
 Lichtdurchlässigkeit; %
 Filterbehinderung
 150 mesh Sieb; % Durchgang
 Feststoffe auf Sieb; ppm
 700 mesh Sieb; % Durchgang
 Feststoffe auf Sieb; ppm
 zentrifugierb. Feststoffe, gestrippt; Gew.-%
 klare Schicht vor Ausleeren; %

54	55	56
H/I	H/I	H/I
80/20	70/30	60/40
125	125	125
12	12	12
1.60	0.75	1.1
32.11	32.78	33.33
40/60	40/60	40/60
1894	1876	1864
896	915	932
2786	2777	2790
99.86	99.50	99.78
1.28	1.41	1.30
1.41	1.86	1.45
0.70	0.34	0.58
89.53	89.05	89.94
92.31	90.37	92.52
91.20	89.84	91.49
11.25	11.80	11.94
17.40	17.97	18.42
28.65	29.77	30.36
2140	2572	2800
38.14	35.07	33.02
47.0	45.7	45.8
100	100	100
11	17	2
300	176	277
11.33	100	100
35	11	16
15.71	12.60	10.70
4	2	2

709852/1162

60-

- 8 -

2728284

Tabelle XV

Beispiel Polyomischung Verhältnis von NM zu HM Polyolen; Gew.-%	57 H/IV	58	59	60 K/IV	61	62 H/IV	63	64 H/I	65	66	67 K/I	68
Reaktionstemp.: °C.	80/20	85/15	90/10	80/20	85/15	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20
Verweilzeit	125											
VAZO in Besch.: Gew.-%	12											
Monom. + VAZO in Beschick.: Gew.-%	0.8											
A/S; Gew.-%	30.39	31.01	31.23	30.68	30.58	32.15	30.76	30.58	31.46	32.49	98.48	99.50
Polyolbeschick.- geschw.: g/std	40/60						35/65	40/60				
Monom. + VAZO Beschick.- geschw.: g/std	1935	1937	1940	1916	1923	1880	1922	1918	1926	1880	1913	1875
coprodukt- gewicht; g/std	845	871	881	848	847	891	854	845	884	905	852	939
Materialausgleich; %	2762	2800	2812	2733	2741	2743	2762	2749	2786	2766	2723	2800
restliches	99.35	99.71	99.68	98.88	98.95	98.99	99.62	99.49	99.14	99.31	98.48	99.50
Acrylnitril; %	1.37	1.42	1.45	1.67	1.62	1.44	1.32	1.38	1.35	1.45	1.88	1.79
Styrol; %	1.54	1.47	1.69	1.67	1.60	1.59	1.71	1.43	1.64	1.76	1.83	1.81
TMSN; %	0.42	0.38	0.43	0.44	0.37	0.35	0.50	0.34	0.39	0.46	0.36	0.40
Umwandlungen	88.50	88.28	88.12	86.18	86.54	88.63	87.48	88.47	89.08	88.62	84.58	86.30
Acrylnitril; Styrol; %	91.39	91.91	90.77	90.79	91.13	91.63	91.26	92.04	91.15	90.79	89.99	90.76
kombiniert; %	90.23	90.46	89.71	88.95	89.30	90.43	89.94	90.61	90.32	89.93	87.83	88.98
Poly A im Prod.-lt.	10.80	10.99	11.08	10.66	10.66	11.47	9.47	10.85	11.26	11.60	10.55	11.65
Berechn.: Gew.-%	16.73	17.17	17.12	16.85	16.83	17.79	18.35	16.93	17.28	17.83	16.83	18.37
Poly S im Prod.-lt.												
Berechn.: Gew.-%												

2728284

99

Tabelle XV Fortsetzung

Beispiel	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68
Polymer im Prod. lt. Berechn.; Gew.-%	27.53	28.16	28.20	27.51	27.49	29.26	27.82	27.78	28.54	29.43	27.38	30.02
Produkteigenschaften												
Brookfield Viskosität bei 25°C; cps	2160	2259	2584	2180	2576	2396	2000	2172	2412	2552	2308	2976
berechnete Hydroxylzahl; mg KOH/g	36.73	37.44	38.44	40.22	41.49	35.86	36.59	36.85	35.46	36.01	40.54	39.07
Lichtdurchlässigkeit; %	46.5	47.0	53.5	44.5	50.0	46.0	49.8	45.0	46.3	49.8	47.0	59.8
Filterbehinderung 150 mesh Sieb; % Durchgang Feststoffe auf Sieb; ppm	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
700 mesh Sieb; Zeit; sec	7	4	11	11	15	6	7	12	25	18	14	9
% Durchgang Feststoffe auf Sieb; ppm	524	600	1200	1200	749	1200	410	1200	407	1200	1200	250
sentrifugierb. Feststoffe gestrippt; Gew.-%	100	31	16.8	43.83	29.21	38.37	100	19*	24.96*	46.38	32.12	4.33
klare Schicht vor Ausleeren; %	14	16	66	55	315	201	11	50	38	160	35	329
	10.97	15.76	21.81	11.15	16.23	17.25	10.46	10.47	12.74	15.74	15.76	19.93
	2	2	4	2	2	2	2	2	2	2	2	2

Polyol H wurde mit 500 ppm Jonol und 50 ppm Phenothiazin stabilisiert

* Bildung von Keimern/während des Beginns vermutet ("seeds")

2728284

- 58 -

Tabelle XVI

Beispiel	69	70	71	72	73	74	75	76	76S*
Polyolmischung	H/IV				H/I				H/I
Verhältn. von NM zu									
HM Polyolen; Gew.-%	80/20				80/20				
Reaktionstemp.; °C.	125								
Vervollzeit; sec	12								23
Monom. + VAZO in Beschick.; Gew.-%	1.2	1.40	1.51	1.60	1.2	1.40	1.52	1.60	1.58
A/S; Gew.-%	24.29	28.21	30.48	32.33	24.22	28.21	30.72	32.11	15.11
Polyolbeschick.-geschw.; g/std	40/60								
Monom. + VAZO Beschick.-geschw.; g/std	2094	1990	1923	1890	2121	2016	1935	1894	1213*
Produktgewicht; g/std	672	782	843	903	678	792	858	896	243
Materialausgleich; %	2751	2760	2754	2787	2778	2796	2772	2786	1444
restliches Acrylnitril; %	99.46	99.57	99.57	99.78	99.25	99.57	99.25	99.86	99.17
Styrol; %	1.29	1.27	1.33	1.25	1.31	1.28	1.26	1.28	-
TMSN; %	1.71	1.51	1.61	1.51	1.72	1.53	1.50	1.41	-
Umwandlungen; Acrylnitril; %	0.62	0.62	0.64	0.65	0.59	0.60	0.65	0.70	-
Styrol; %	86.11	88.21	88.59	89.85	85.88	88.11	80.29	89.53	-
kombiniert;	87.72	90.65	90.78	91.83	87.64	90.53	91.50	92.31	-
Poly A im Prod.lt.Berechn.; Gew.-%	87.08	89.68	89.89	91.04	86.94	89.56	90.62	91.20	-
Poly S im Prod.lt.Berechn.; Gew.-%	8.21	9.74	10.59	11.37	8.16	9.73	10.74	11.25	7.2**
Polymer im Produkt	12.54	15.02	16.27	17.43	12.50	15.00	16.50	17.40	11.41**
lt. Berechn.; Gew.-%	20.75	24.76	26.86	28.80	20.66	24.73	27.24	28.65	18.69**
Produkteigenschaften									
Brookfield-Viskosität bei									
25°C; cps	1600	1764	2020	2200	1416	1760	1984	2140	1432
berechn. Hydroxyl-									
zahl; mg KOH/g	42.14	40.0	38.89	37.86	42.41	40.24	38.90	38.14	43.4
Lichtdurchlässigkeit; %	35.8	42.0	44.2	46.5	36.8	46.2	45.8	47.0	74.5

2728284

709852/1162

ORIGINAL INSPECTED

Tabelle XVI Fortsetzung

Tabelle XVI Fortsetzung

Beispiel	69	70	71	72	73	74	75	76	76S*
Filterbehinderung	100	100	100	100	100	100	100	100	9.57
150 mesh Sieb; % Durchg.	7	2	7	5	29	27	9	11	778
Festst.a.Sieb; ppm	200	219	597	600	216	220	1200	300	300
700 mesh Sieb; Zeit, sec	100	100	100	22.5	100	100	41.16	11.33	0.85
% Durchgang	7	6	7	40.	15	20	24	35	9161
Festst.a.Sieb; ppm									
Zentrifugierb. Feststoffe,	3.61	9.23	11.23	13.17	4.53	13.78	12.61	15.71	34.49
gestrippt, Gew.-%	2	2	2	2	2	2	2	4	40
klare Schicht vor Ausl.; %									

Das Polyol H wurde mit 1500 ppm Ionol, 150 ppm Phenylidododecylphosphit und 50 ppm Phenothiazin stabilisiert und hatte eine Hydroxylzahl von etwa 59,5.

* enthielt 49,01 Gew.-% Toluol in der Beschickung

** toluolfreie Grundlage

709852/1162

2728284

- 60 -

Tabelle XVII

Beispiel
Polyomischung
Verhältn. von NM zu HM Polyolen; Gew.-%
Reaktionstemperatur; °C.
Verweilzeit; min
VAZO in Gesamtbeschick.; Gew.-%
Monom. + Vazo in Beschick.; Gew.-%
A/S; Gew.-%
Polyolbeschick.geschw.; g/std
Monom. + VAZO Beschick.geschw.; g/std
Produktgewicht; g/std
Materialausgleich; %
restl. Acrylnitril; %
Styrol; %
TMSN; %
Umwandlungen; Acrylnitril; %
Styrol; %
kombiniert; %
Poly A im Prod. lt. Berechn.; Gew.-%
Poly S im Prod. lt. Berechn.; Gew.-%
Polymer im Prod. lt. Berechn.; Gew.-%
Produktelgenshaft
Brookfield Viskosität bei 25°C.; cps
berechn. Hydroxylzahl; mg KOH/g
Lichtdurchlässigkeit; %
Filterbehinderung
150 mesh Sieb; % Durchgang
Feststoffe auf Sieb; ppm
700 mesh Sieb; Zeit; sec
% Durchgang
Feststoffe auf Sieb; ppm
zentrifugierb. Feststoffe, gestrippt; Gew.-%
klare Schicht vor Ausleeren; %
Polyol H hatte die gleiche Hydroxylzahl wie in Tabelle XVI und war auf dieselbe Weise stabilisiert

77	78	79	80	81	82	83
H/IV						
80/20						
125						
12						
1.51	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3
30.48	29.85	30.13	30.21	29.89	30.34	30.38
40/60						
1923	2002	1978	1968	1921	1924	1932
843	852	853	852	819	838	843
2754	2839	2807	2806	2730	2748	2760
99.57	99.48	99.16	99.50	99.63	99.49	99.46
1.33	1.39	1.38	1.39	1.77	1.84	1.99
1.61	1.69	1.69	1.67	2.33	2.60	2.62
0.64	0.40	0.34	0.29	0.29	0.19	0.18
88.57	88.10	88.37	88.32	85.0	84.71	83.55
90.78	90.36	90.51	90.64	86.83	85.60	85.56
89.89	89.45	89.65	89.71	86.10	85.24	84.75
10.59	10.57	10.73	10.79	10.42	10.62	10.54
16.27	16.26	16.49	16.62	15.98	16.09	16.18
26.86	26.83	27.22	27.41	26.40	26.71	26.72
2020	2028	2018	2100	2040	2000	2008
38.89	38.90	38.69	38.60	39.13	38.97	38.96
44.2	45.0	44.2	45.5	43.5	44.3	45.0
100	100	100	100	100	100	100
7	37	20	15	3	4	6
597	472	1200	454	250	270	256
100	100	100	100	100	100	100
7	33	28	11	2	4	4
11.23	14.35	14.40	15.35	15.05	18.05	18.07
2	2	2	2	3	2	4

2728284

Tabelle XVIII

Beispiel	84	85	86	87	88	89	90
<u>Polyolmischung</u>	G/V				H/I		H/IV
Verhältn. von NM zu HM Polyolen; Gew.-%	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20
Reaktions temperatur; °C.	125	125	125	125	125	125	125
Verweilzeit; min	12	12	12	12	12	12	12
VAZO in Beschick.; Gew.-%	1.3	1.51	1.71	1.92	0.47	0.60	0.80
Monom. + VAZO in Beschick.; Gew.-%	21.17	24.78	28.06	31.43	28.20	32.17	30.39
A/S; Gew.-%	40/60	40/60	40/60	40/60	40/60	40/60	40/60
Polyolbeschick.geschw.; g/std	2212	2076	2030	1920	2021	1948	1935
Monom. + VAZO Beschick.geschw.; g/std	594	684	792	880	794	924	845
Produktgewicht; g/std	2774	2740	2788	2796	2803	2850	2762
Materialausgleich; %	98.86	99.27	99.79	99.86	99.57	99.23	99.35
restl. Acrylnitril; %	1.14	1.31	1.15	1.31	1.48	1.54	1.37
Styrol; %	1.41	1.42	1.19	1.20	1.76	1.81	1.54
TMSN; %	0.67	0.82	0.79	1.06	0.26	0.30	0.42
Umwandlungen; Acrylnitril; %	85.83	86.02	89.22	88.91	86.72	87.90	88.50
Styrol; %	88.31	89.90	92.56	93.23	89.47	90.51	91.39
kombiniert; %	87.30	88.35	91.23	91.51	88.36	89.47	90.23
Poly A im Prod. lt. Berechn.; Gew.-%	7.01	8.24	9.64	10.79	9.95	11.49	10.80
Poly S im Prod. lt. Berechn.; Gew.-%	10.82	12.92	15.00	16.97	15.39	17.74	16.73
Polymer im Prod. lt. Berechn.; Gew.-%	17.83	21.16	24.54	27.76	25.34	29.23	27.53
Produkteigenschaften							
Brookfield Viskosität bei 25°C.; cps	1720	1976	2280	2504	1840	2516	2160
berechn. Hydroxylzahl; mg KOH/g	41.11	39.44	37.70	36.14	38.10	36.11	36.73
Lichtdurchlässigkeit; %	45.5	41.0	45.0	38.2	48.0	49.8	-
Filterbehinderung							
150 mesh Sieb; % Durchgang	100	100	100	100	100	100	100
Feststoffe auf Sieb; ppm	7	7	28	31	53	6	7
700 mesh Sieb; Zeit, sec	600	600	270	500	201	1200	524
% Durchgang	8	19.83	100	5.5	100	96.6	100
Feststoffe auf Sieb; ppm	319	61	26	1127	9	35	14
zentrifugierb. Feststoffe, gestrippt; Gew.-%	6.94	7.99	9.61	12.12	11.58	14.74	10.97
klare Schicht vor Ausleeren; %	3	2	2	2.5	4	4	2

709852/1162

tabelle XIX

Beispiel

Polyolmischung

Verhältn. von NM zu HM Polyolen; Gew.-%

Reaktionstemperatur; °C.

VAZO in Gesamtbeschick.; Gew.-%

Stabilisator; Gew.-% in Beschick

Monom. + VAZO in Beschick.; Gew.-%

Verhältn. von Acrylnitril zu Styrol; Gew.-%

Polyol + Stabilis.-beschick.geschw.; g/std (3)

Monom. + VAZO Beschick.geschw.; g/std

Produktgewicht; g/std

Materialausgleich; %

restl. Acrylnitril; %

Styrol; %

TMSN; %

Umwandlungen; Acrylnitril; %

Styrol; %

kombiniert; %

Gesamt Poly A im Prod. lt. Berechn.; Gew.-%

Gesamt Poly S im Prod. lt. Berechn.; Gew.-%

Gesamtpolymer im Prod. lt. Berechn.; Gew.-%

Eigenschaften

Brookfield Viskosität bei 25°C.; cps

berechn. Hydroxylzahl; mg KOH/g

Filterbehinderung

150 mesh Sieb; % Durchgang

Feststoffe auf Sieb; ppm

700 mesh Sieb; Zeit, sec

% Durchgang

Feststoffe auf Sieb; ppm

zentrifugierb. Feststoffe; Gew.-%

Lichtdurchlässigkeit; %

709852/1162

91	92	93
J/111	K/111	K/111
85/15	85/15	85/15
120	125	125
0.4	0.8	0.64
-	5.62(1)	5.27(2)
19.9	32.55	29.8
40/60	40/60	40/60
300 (4)	1898	1946
(5)	916	826
-	2806	2752
-	99.71	99.28
0-0.01(6)	1.23	1.44
0.09-0.12(6)	1.30	1.73
0.05-0.13(6)	0.41	0.28
-	90.34	87.74
-	93.20	90.18
-	92.06	89.21
6.81-7.29(6)	11.78	11.51
9.37-10.51(6)	18.23	17.75
18.2	30.01	29.26
1638	2336	1928
35	36.75	37.38
100	100	100
15	28	49
391	1200	800
100	67.66	100
14	79	12
10.3	2.82	2.43
50	-	-

- 67
- 89

2728284

Fußnoten zu Tabelle XIX:

(1) Der Stabilisator wurde hergestellt durch Umsetzung des Reaktionsproduktes aus 2 Mol Polypropylenoxid-Butanol-Addukt mit einem Molekulargewicht von etwa 2500 und 1 Mol TDI in Toluol, das chemisch an einem mischpolymeren Ankterteil aus Acrylnitril und Styrol in einem Gewichtsverhältnis von 30:70 gemäß Beispiel 247 der US Anmeldung Ser.No. 752 818 vom 20. Dez. 1976 gebunden war.

(2) Der Stabilisator wurde hergestellt aus dem Reaktionsprodukt von Propylenoxid und Glycerin mit einem Molekulargewicht von 6000 und einem mischpolymeren Ankterteil aus Acrylnitril und Styrol in einem Verhältnis von 30:70 Gew.-% gemäß Beispiel 248 der oben genannten US-Patentanmeldung.

(3) Beispiel 91 enthielt keinen Stabilisator. In Beispiel 91 und 93 wurde das in der Stabilisatorherstellung verwendete Lösungsmittel in Beispiel 92 vor dem Mischen mit der Polyolmischung abgestrippt. In Beispiel 93 wurde der Stabilisator ohne Abstreppen des Lösungsmittels verwendet.

(4) Gallons/std

(5) Variierte von etwa 36 bis etwa 41 gals/std für Acrylnitril und etwa 47 bis etwa 54 gals/std für Styrol.

(6) Bestimmt durch Analyse.

Beispiele 94 bis 127 und P-II

In diesen Beispielen wurden die erfindungsgemäßen Polymer/Polyole bei der Herstellung von Schäumen mit anderen, durch "pp" und eine Zahl bezeichneten Polymer/Polyolen verglichen. Die verwendeten Bezeichnungen bedeuten:

pp-4 = Eine Dispersion aus einem 55/45 Acrylnitril/Styrol-Mischpolymerisat mit 18 Gew.-% Mischpolymerisatgehalt, hergestellt in Polyol G unter Verwendung von VAZO Katalysator mit einer Hydroxylzahl von 44,3 mg KOH/g.

pp-5 = Eine Dispersion aus 78/22 Acrylnitril/Styrol-Mischpolymerisat mit 29,6 Gew.-% Mischpolymerisatgehalt, hergestellt

in einem Triol aus Propylenoxid, Äthylenoxid und Glycerin mit einem theoretischen zahlenmäßigen durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 5000 und einer Hydroxylzahl von etwa 34. Die Alkylenoxideinheiten des Triols lagen hauptsächlich in Blöcken vor, und die Endeinheiten waren praktisch alles Äthylenoxideinheiten, d.h. das Äthylenoxid war zum Abschließen des Triols verwendet worden. Bezogen auf sein Gesamtgewicht enthielt dieses Triol etwa 14 Gew.-% C_2H_4O .

tert.-Aminkatalysator = Eine Mischung aus tertiären Aminen

Blähmittel I = Fluortrichlormethan

Niedrig dichte, biegsame Polyurethanschäume wurden aus den erfindungsgemäß den obigen Tabellen XII-XIX beschriebenen Polymer/Polyolen und für Vergleichszwecke aus nicht erfindungsgemäß erhaltenen Polymer/Polyolen hergestellt. Die in Tabelle XX-XXVIII angegebenen Schaumformulierungen wurden in den in Gew.-Teilen angegebenen Mengen verwendet.

Die Schaumformulierungen wurden nach dem folgenden Verfahren in Polyurethanschäume umgewandelt. Das oberflächenaktive Mittel, das Polymer/Polyol und TDI wurden in einen mit Prallplatten versehenen 8-l-Becher aus rostfreiem Stahl eingewogen und 60 Sekunden bei 2000 rpm mit 2 6-flügeligen Turbinenrührer von 6,25 cm (im Abstand von 6,25 cm voneinander an der Basis des Schaftes) gemischt. Das Rühren wurde 15 Sekunden zum Entgasen unterbrochen und weitere 5 Sekunden fortgesetzt. Wasser und die Aminkatalysatormischung wurden zugefügt und das Mischen weitere 5 Sekunden fortgesetzt. Dann wurde Stannooctoat zugefügt und weitere 5 Sekunden gemischt. Die verschäumende Mischung wurde in einen mit Papier ausgekleideten 60 x 60 x 50 cm Karton gegossen und die Schaumauf-

steigzeit festgestellt. Der Schaum wurde über Nacht bei Zimmertemperatur aushärten gelassen. Die physikalischen Eigenschaften desselben wurden an einer 15 cm Probe gemessen, die vom Boden der oberen Hälfte des Schaumkissen entnommen war.

Die physikalischen Eigenschaften der Schäume wurden bestimmt und sind in Tabelle XXI-XXVIII angegeben. Dabei wurden die folgenden Testverfahren angewendet:

Vercremungszeit

Zeit-abstand von der Bildung der vollständigen Schaumformulierung bis zum Auftreten einer cremigen Farbe in derselben. Die Vercremungszeit ist proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit der Formulierung.

Aufsteigzeit

Zeitabstand von der Bildung der vollständigen Schaumformulierung bis zum Erreichen der maximalen Schaumhöhe.

Atmungsfähigkeit = ASTM D-1564-69

Reflektanz oder Farbaugenreflektanz

Unter Verwendung eines IDL Farbaugenmodells Nr. D1, hergestellt von der Kollmorgen Corp., Attleboro, Mass., wurde eine numerische Bewertung von 0 bis 100 bei Testproben durch Vergleich mit einer Reihe von Standardproben durchgeführt. Eine Bewertung von "100" entspricht einer als weiß bewerteten Probe.

Normalisierte ILD Werte

Für Vergleichszwecke wurden die ILD Werte, die bei der tatsächlichen Schaumdicke gemessen waren, durch lineares Verhältnis auf "normalisierte" ILD Werte einer zweiten Dichte umgerechnet, d.h. der normalisierte ILD Wert wird berechnet durch Multiplizieren des gemessenen ILD Wertes mit der zweiten Dichte und

Dividieren durch die tatsächliche Dichte.

Belastungsverhältnis

Verhältnis des ILD Wertes bei 65 %-iger Biegung zum ILD Wert bei 25-%iger Biegung.

oberflächenaktives Siliconmittel III

Mischung aus nicht-hydrolysierbaren Silicon-Oxyalkylen-Blockmischpolymerisaten, bestehend aus Blöcken von Dimethylsiloxyeinheiten und Blöcken aus Propylenoxid- und Äthylenoxideinheiten.

Tabelle XX

Beispiel	P	94	95	96	97	98	99	100	101
PP-2	100								
Polyole			85	80	85	90	-80	85	80
J									
H		85							
K		15	15	20	15	10	20	15	20
III									
IV									
I		36.52	37	37.36	37.95	39.01	39.01	41.73	37.12
OH Zahl, mg KOH/g	36.7	40/60	40/40	40/60					
A/S Verhältnis	73/27	28.75	18	27.53	28.16	28.20	27.51	27.49	27.78
Gesamtfeststoffe; Gew.-%	27.2	-	-	0.03	0.034	0.033	0.024	0.028	0.03
Säurezahl; meq/g	-	-	-	0.02	0.034	0.014	0.033	0.03	0.014
Wasser; Gew.-%	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Polymer/Polyol dasselbe oder ähnlich wie	Handels- produkt	93	91	57	58	59	60	61	64
		←							

72-

2728284

709852/1162

Tabelle XXI

<u>Beispiel</u>	<u>P</u>	<u>94</u>	<u>95</u>	<u>95a</u>	<u>95b</u>	<u>96</u>	<u>97</u>	<u>98</u>	<u>99</u>	<u>100</u>	<u>101</u>
Formulierungen; pphp polymer/polyol pp-2	100										
ähnl.wie Beisp. 91		100									
ähnl.wie Beisp. 93			100	100	100	100	100	100	100	100	100
dasselbe v.Beisp. 57						100	100	100	100	100	100
58											
59											
60											
61											
64											
Wasser	4.0										
Aminkatalysator	0.1										
Stennoctoal	0.3			0.375	0.375	0.3					
ob.fl.akt.Silicon-	1.0										
mittel II	47.4										
TDI, 107 Index	91	88	"Split"	147	145	47.5	47.6	47.8	47.8	48.3	47.4
Aufsteigzeit; sec						102	106	98	97	107	99
physikalische Eigenschaften											
Dichte; lbs/ft ³	1.49	1.55	-	1.53	1.55	1.54	1.57	1.54	1.54	1.56	1.55
Luftporosität; ft ³ /min/ft ²	29.2	31.9	-	67.5	55.0	56.6	55.5	37.0	45.5	57.6	47.7
Rückprallfähigkeit; % "ball rebound"	29	33	-	29	30	33	32	32	31	30	31

709852/1162

2728284

- 69 -

Tabelle XXI Fortsetzung

Beispiel	P	94	95	95a	95b	96	97	98	99	100	101
ILO (lbs/50 in ²)											
25 %	92.5	68.5	-	72.2	71.8	80.4	80.8	85.8	87.1	81.8	84.0
65 %	191.5	137.8	-	147.0	146.8	162.8	166.0	175.3	176.8	168.0	170.5
25 % Erhbl.; %	50.5	56.4	-	48.5	49.6	52.6	52.6	51.9	51.5	51.7	52.3
Trägerfaktor	2.07	2.01	-	2.04	2.04	2.02	2.05	2.04	2.03	2.05	2.03
Zugfestigkeit; lb/in ²	22.4	21.0	-	16.7	16.8	20.8	20.3	20.4	20.0	20.0	20.8
Dehnung; %	87	139	-	70	66	91	84	82	81	85	89
Reißfestigkeit; lb/in	2.03	2.57	-	1.22	1.34	2.07	1.85	1.61	1.90	1.75	2.03
bleibende Verformung; C; %											
75 %	35.0	9.7	-	48.9	35.0	14.8	14.6	32.5	28.1	36.7	19.0
90 %	53.6	19.7	-	59.4	58.2	30.5	42.8	43.7	25.4	48.6	43.0

709852/1162

2728284

- 78 -

Tabelle XXII

<u>Beispiel</u>	<u>R</u>				
	<u>102</u>				
	<u>103</u>				
	<u>104</u>				
	<u>105</u>				
PP-4	100				
Polyole:					
J	85				
III	15				
I	20				
A/S Verhältnis	40/60				
Feststoffgehalt; %	~18				
OH Zahl, Mg KOH/g	35.3				
	44.3				
	55/45				
	~18				
	44.3				
	(a)				
	(b)				
	(a)				
	(b)				
Aufsteigzeit; sec	84	92	75	85	78
Dichte; pcf	1.45	1.50	1.43	1.50	1.47
Luftporensität; 2 ft ³ /min/ft ²	55.5	60.4	6.3	29.2	29.2
Rückprellfähigkeit; % "ball rebound"	35	35	28	35	37
ILD (lbs/50 in ²)	68.8	70.7	70.2	70.4	41.8
25 %	120.3	125.3	123.5	125.3	80.7
65 %	55.8	54.4	50.6	51.3	53.8
25 % Erholung; %	1.75	1.77	1.76	1.78	1.93
Belastungsverhältnis Polymer/Polyol; gleich oder ähnlich wie	Handelsprodukt				
	B. 26				
	B. 30				
	B. 34				
	B. 35				

In jedem Fall enthielt die Verschäumungsformulierung 100 Gew.-Teile Polymer/Polyol, 4,0 Gew.-Teile Wasser, 0,1 Gew.-Teil Aminkatalysator, 0,3 Gew.-Teile Stannooctoat, 1,0 Gew.-% oberflächenaktives Siliconmittel III und einen TDI Index von 110

2728284

709852/116.2

- 72 -

Tabelle XXIII
Formulierungen

<u>Beispiel</u>	<u>S</u>	<u>I</u>	<u>U</u>	<u>106</u>	<u>107</u>
Polymer/Polyol					
pp-2	100	-	-	-	-
pp-1	-	100	-	-	-
pp-5	-	-	100	-	-
gleich od. ähnl.wie Beispiel 93	-	-	-	100	-
" 55	-	-	-	-	100
Wasser	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
obfl.akt. Siliconmittel I	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5
ter.-Aminkatalysator	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2
Stannooctoat	0.15	0.2	0.04	0.25	0.2
TDI, Index 110	32.5	32.8	30.9	32.8	32.8

physikalische Schaumeigenschaften

Dichte; lb/ft ³	2.30	2.34	2.37	2.31	2.26
Härte, 10-cm ILD					
lb/50 in ²					
25 % Biegung	122	84	127	108	103
65 % Biegung	>250	158	>250	215	201
25 % Erholung	77	57	73	68	68
Zugfestigkeit; psi	27	23	28	22	27
Reißfestigkeit; lb/in	2.2	2.8	2.8	1.3	2.2
Dehnung; %	90	130	110	75	95
bleibende Verformung bei 90 %					
Biegung; %	6.5	3.4	78	7.3	5.3
Luftporosität; ft ³ /min/ft ²	48	63	9	73	41
Farbaugenreflektanz; %	58	89	60	76	90

Tabelle XXIV
Formulierungen

<u>Beispiel</u>	<u>V</u>	<u>W</u>	<u>X</u>	<u>108</u>	<u>109</u>	<u>110</u>
Polymer/Polyol						
pp-2	100	-	-	-	-	-
pp-1	-	100	-	-	-	-
pp-5	-	-	100	-	-	-
gleich oder ähnlich wie Beispiel 93	-	-	-	100	-	-
gleich oder ähnlich wie Beispiel 55	-	-	-	-	100	-
gleich oder ähnlich wie Beispiel 56	-	-	-	-	-	100
Wasser	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
oberflächenakt. Siliconmittel I	1.0	1.0	0.3	1.0	1.0	1.0
tert.-Aminkatalysator	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.125
Stannooctocat	0.2	0.2	0.125	0.3	0.2	0.2
TDI, Index 110	48.5	58.8	46.9	48.8	49.0	48.2

physikalische Schaumeigenschaften

Aufsteigzeit; 3 sec						83
Dichte; lb/ft ³	1.47	1.56	1.70	1.55	1.54	1.54
Härte, 10 cm, ILD, lb 50 in ²						
25 % Biegung	88	72	119	93	90	102.8
65 % Biegung	175	133	>250	169	171	187.3
25 % Erholung	48	40	54	45	47	44.5
Trägerfaktor						1.82
Zugfestig- keit; psi	21	22	24	18	22	19
Reißfestig- keit; lb/in	2.2	3.0	2.9	1.4	2.0	1.8
Dehnung; %	85	140	90	65	95	70
bleibende Verformung bei 90 % Biegung; %	15	6.5	40	33	18	-
Luftporosität; ft ³ /min/ft ²	61	85	73	70	66	40
Farbaugen- reflektanz; %	42	73	51	59	80	-
Rückprallfähigkeit; % "ball rebound"						27
bleibende Verformung; C _d %, 75 % Biegung						60

Tabelle XXV

Formulierungen

Beispiel
Polymer/polyol
gleich od. ähnl. wie Beisp. 93
Polyol H
Wasser
ob. fl. akt. Siliconmittel I
tert.-Aminkatalysator
Stannooctoat
TDI, Index 110

111	112	Y	113	114	115	Z
100	50	-	100	75	50	-
-	50	100	-	25	50	100
2.5	2.5	2.5	4.0	4.0	4.0	4.0
0.5	0.5	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0
0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
0.25	0.225	0.15	0.3	0.25	0.25	0.225
32.8	34.8	36.8	48.8	49.8	50.7	52.7

- 74 -

physikalische Schaumeigenschaften

Dichte; lb/ft ³	Härte, 10 cm ILD	1b/50 in	25 % Biegung	65 % Biegung	25 % Erhöhung	Zugfestigkeit; psi	Relativfestigkeit; lb/in	Dehnung; %	bleibende Verformung bei 90 % Biegung; %	Luftporensität; ft ³ /min/ft ²	Farbaugenreflektanz; %
2.31	2.17	2.29	1.55	1.46	1.48	1.52					
108	73	48	93	78	72	76					
215	138	95	169	146	133	103					
68	51	39	45	43	43	37					
22	18	11	18	17	18	14					
1.3	1.8	0.7	1.4	1.6	1.7	1.5					
75	115	90	65	85	105	110					
7.3	3.2	2.0	33	11	7.1	3.7					
73	48	65	70	60	59	75					
76	81	94	59	71	74	94					

2728284

- 74 -

Tabelle XXVI
Formulierungen

	<u>116</u>	<u>117</u>	<u>AA</u>	<u>118</u>	<u>119</u>	<u>120</u>	<u>121</u>	<u>BB</u>	<u>122</u>	<u>123</u>
<u>Beispiel</u>										
Polymer/polyol	100	50	-	100	75	50	25	-	100	100
gleich od. ähnl.	-	50	100	-	25	50	75	100	-	-
wie Beispiel 55	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Polyol H	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Blähmittel I	2.5	2.5	2.5	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	5.0	6.0
Wasser	0.5	0.5	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.3	1.5
ob.fl.akt. Siliconmit.I	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
tert.Aminkatalysator	0.2	0.2	0.15	0.2	0.2	0.2	0.2	0.225	0.225	0.25
Stannooctoat	32.8	34.8	36.8	49.0	50.0	50.9	51.8	52.7	62.4	73.5
TDI	110	110	110	110	110	110	110	110	115	115
Index										

Physikalische Schaumeigenschaften

	<u>2.26</u>	<u>2.21</u>	<u>2.29</u>	<u>1.54</u>	<u>1.52</u>	<u>1.51</u>	<u>1.56</u>	<u>1.52</u>	<u>0.80</u>	<u>0.80</u>
Dichte; lb/ft ³										
Härte, 1/2 cm ILD,										
lb/50 in										
25 % Biegung	103	69	48	90	69	66	59	56	36	36
65 % Biegung	201	130	95	171	132	122	112	103	64	72
25 % Erholung	68	49	39	47	40	39	39	37	17	15
Zugfestigk.; psi	27	20	11	22	21	21	18	14	10	11
Reißfestigkeit;										
lb/in										
Dehnung; %	2.2	2.0	0.7	2.0	2.6	2.5	2.0	1.5	1.3	1.2
bleibende Verformung	95	120	90	95	110	105	100	110	70	70
bei 90 % Bie-										
gung; %	5.3	3.1	2.0	18	7.1	6.5	4.5	3.7	30	78
Luft-										
porösität; ft ³ /min/ft ²	41	64	65	66	78	78	79	75	172	78
Farbaugen-										
reflektanz; %	90	91	94	80	81	83	86	94	80	75

709852/1162

2728284

- 75 -

Tabelle XXVII

Formulierungen

<u>Beispiel</u>	<u>CC</u>	<u>DD</u>	<u>124</u>	<u>EE</u>	<u>FF</u>	<u>125</u>
Polymer/Polyol						
PP-2	100	-	-	100	-	-
PP-5	-	100	-	-	100	-
gleich od. ähnl. wie Beisp. 55	-	-	100	-	-	100
Wasser	2.5	2.5	2.5	4.0	4.0	4.0
ob.fl.akt. Silicon- mittel I	0.5	0.2	0.5	1.0	1.0	1.0
ter.-Amin- katalysator	0.2	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1
Stannooctoat	0.15	0.04	0.2	0.2	0.125	0.2
TDI, Index 110	32.5	30.9	32.8	48.5	46.9	49.0

physikalische Schaumeigenschaften

Dichte; lb/ft ³	2.30	2.37	2.26	1.47	1.70	1.54
Härte, 10 cm ILD lb/50 in ²						
25 % Biegung	122	127	103	88	119	90
65 % Biegung	>250	>250	201	175	>250	171
normalisierte ILD Werte, 2,30 pcf/1,50 pcf und 30,1 % Fest- stoffe						
25 % Biegung	122	125	111	90	106	91
65 % Biegung	>250	>250	217	179	-	173

Tabelle XXVIII

<u>Beispiel</u> Polymer/Polyol Art	<u>GG</u>	<u>HH</u>	<u>126</u>	<u>II</u>	<u>127</u>
	PP-4	PP-1	gleich od. ähnl.wie Beispiel 91	PP-1	gleich od. ähnl.wie Beisp. 91
Menge	100	100	100	100	100
Wasser	5.0	5.0	5.0	6.0	6.0
Aminkatalysator	0.13	0.10	0.10	0.10	0.10
ob.fl.akt.Siliconmit- tel I	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Stannooctoat	0.25	0.25	0.25	0.20	0.20
TDI Index	105	105	105	105	105
Vercremungs- zeit; sec	-	11	11	11	11
Aufschmigzeit; sec	132	74	77	85	87
Dichte; pcf	-	1.20	1.22	1.07	1.11
Atmungsfähigkeit; SCFM	-	1.0	1.7	3.3	3.5
Reflektanz- zentrum; %*	63	69	77	57	74

* Die Reflektanzwerte wurden an einem von Hand gemischten Schaum einer Blockgröße von etwa 55 x 55 x 60 cm gemessen. Für die Messungen wurden Querschnitte des Blockzentrums verwendet.